统計物理学

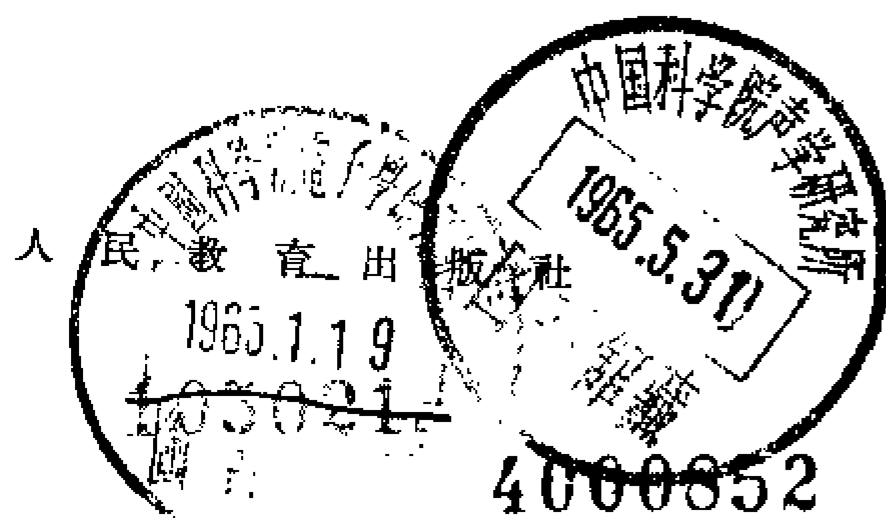
Л. Д. 朗道　Е. М. 栗弗席兹著
楊訓愷等譯

人民教育出版社

統計物理学

Л. Д. 朗道　E. M. 栗弗席兹著

楊訓愷等譯



人民教育出版社

本书系根据苏联科学技术理論出版社(Гостехиздат)出版的朗道(Л. Д. Ландау)和栗弗席茲(Е. М. Лифшиц)所著的“統計物理学”(Статистическая физика)1951年俄文版和英国珀加芒出版社(Pergamon Press)出版的同一书的1958年英文版綜合取舍翻譯而成。

本书以叙述完整为其特色，同时概括了广闊范圍內的統計物理学問題，其中包括著者們自己的貢献。本书可以作为綜合大学物理系教学參考用书，也可以供理論物理研究工作者參考。

本书第一章至第七章原由程开甲、徐躬耦、刘建恒、梁昆淼、張汝仁等同志根据俄文版翻譯，前七章的原稿曾由梁昆淼、龔昌德、姚希賢、孙景李和徐龙道等同志进行初校，最后由楊訓愷同志根据俄文版和英文版进行全面校改和整理，并改譯和补譯了英文版修改和增訂的部份；第八章至第十五章則由楊訓愷同志根据两种版本譯出。參看书末关于汉譯本的說明。

統 計 物 理 学

Л. Д. 朗道　Е. М. 栗弗席茲著

楊 訓 愷 等 譯

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

統一书号K13010·1126　开本 850×1168 1/32　印张 $19^{5}/_{16}$

字数 464,000　印数 0,001—5,000　定价(5)￥1.80

1964年7月第1版　1964年7月北京第1次印刷

序　言

"理論物理学"教程的这一卷专門論述統計物理学和热力学。这两門学科的相互联系非常密切，因而我們的意見认为把它們放在一卷中来討論是很合理的。

統計物理学是一門研究由大量粒子所构成的宏观物体的性质的科学，它是由罗蒙諾索夫打下基础的，早在十八世紀中叶他就提出一种观念，认为热現象可以用这些粒子的无規运动来解釋。在十九世紀后半期，麦克斯韦、尤其是玻耳兹曼以这些观念为基础发展了物质分子运动論，并給出了热力学的統計基础。最后，吉布斯在1901年对統計力学給出了适用于任何宏观物体的最彻底、最完整的形式。

像在本教程的其他各卷中一样，我們一方面尽可能把普遍原理闡述清楚，另一方面也尽可能把这些原理在物理学上的許多具体应用叙述得更加完全。但是同时在本书中沒有討論統計学与物质的宏观电学和磁学性质有关的那一部分应用；这些問題在"連續媒质电动力学"一卷中討論。类似地，非平衡現象的問題也沒有在这里討論，这些問題在"物理动力学"一卷中考虑。

在本书中我們沒有包括有关通常液体和强溶液的各种理論，这些理論对我們来讲似乎旣沒有說服力，又沒有用处。

时常碰到这样一种見解：认为統計物理学是理論物理学中最沒有根据的一个部門（就其基本原理来說）——这种見解是我們所不同意的。我們相信这些困难是人为造成的，因为問題常常陈述得不够合理。如果一开始就討論系統的各个小部分（子系統）的統計分布，而不是討論整个閉合系統的統計分布，那末我們就完全避开

了关于各态历經假說或其它类似的假說的問題，这些假說对于統計物理学来讲，实际上并不是重要的。

我們在 1938 年和 1940 年出版的統計物理教程只包含了对經典統計学的叙述；按照原来的計划，量子統計学的內容单独形成一卷。

但是，現在我們觉得：把經典統計学和量子統計学分开来闡述，无論是就共同基础和基本統計学量定义的問題来讲，还是就統計学的許多应用来讲，都是不恰当的。由于这个緣故，全书已經重新写过；在旧著中所考虑的那些問題（包括普遍的热力学关系在內）的闡述也經过了彻底的修改。因此，現在所提出的书是一本新书，而不是旧著的再版。

統計学的許多重要問題到現在还沒有完全弄清楚，并且这些問題的解决遇到很大的困难。在这类問題中，既有某些一般性問題（例如关于熵增长定律的物理基础的問題），也有各种具体問題——如第二类相变理論問題、临界点理論問題、有关宏观物体能譜的問題等等。在这一类情况下，我們力求把問題不清楚的地方尽可能清楚地表述出来，虽然这些問題的提法本身往往就是不清楚的。

在英文版中，我們作了一系列的修改和增訂，以消除論述上的一些缺点，并加入一些自俄文版出版五年来在理論物理学的这个領域內所获得的主要新成果。

L. D. 朗道

E. M. 栗弗席兹

主要符号

$\hbar$——普朗克常数，除以 2π。

k——玻耳兹曼常数。

$\wedge$——加在字母上代表算符。

相空間

p, q——广义动量和广义坐标。

$dp\ dq = dp_1\ dp_2 \cdots dp_s\ dq_1\ dq_2 \cdots dq_s$ ——相空間体积元（s 是自由度数）。

$d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}$

$\int' \cdots d\Gamma$——对物理上各个不同的相状态的积分。

$d^3p = dp_x dp_y dp_z$

热力学量

温度 T

体积 V

压强 P

能量 E

熵 S

焓 $W = E + PV$

自由能 $F = E - TS$

热力势 $\Phi = E - TS + PV$

热力势 $\Omega = -PV$

比热 C_p, C_v（分子比热 c_p, c_v）

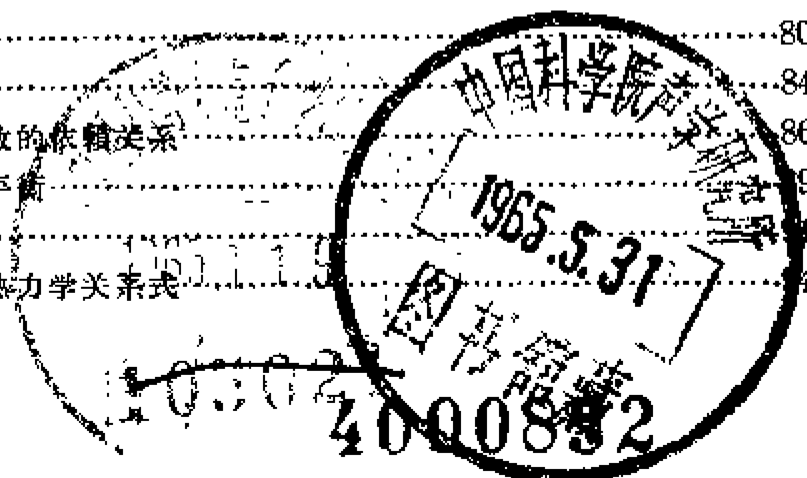
粒子数 N

化学势 μ

表面張力系数 α

分界面面积 $\mathfrak{s}$

目　录



第一章　統計物理学的基本原理

§1. 統計分布

統計物理学(或簡称統計学)的对象是研究宏观物体的行为和性质所遵循的特殊形式的規律性，宏观物体是指由大量的单个粒子(原子、分子)所构成的物体。这种規律性的一般性质，在很大程度上与物体中各个粒子的运动用什么力学——經典力学还是量子力学——来描述是无关的；但是在这两种情形下，这些規律性的論证所要求的方式不同。为了叙述方便起見，我們将首先在經典力学可以适用的假設下来进行所有的討論。

写出力学系統的运动方程式(其数目等于力学系統的自由度)，并把它們进行积分，原則上我們可以对系統的运动得到詳尽无遺的知識。但是如果我們所必須考虑的系統——虽然它遵循經典力学的規律——具有非常大的自由度，那末在实际应用力学方法时，我們就必然碰到要写出并解出这样多的微分方程式，其数目之多，一般說来在实际上是不可能实現的。必須特別着重指出：即使可以把这些方程式以普遍的形式积分出来，但是单单由于这一工作所必需耗費的时間和紙張，也使我們根本不可能把粒子的速度和坐标的初始条件代入通解中去。

乍一看来可以由此得出結論：随着粒子数的增大，力学系統的性质必然会变得不可想像地复杂和紊乱，因而在宏观物体的行为中我們将不可能找到任何規律性的迹象。但是事实并非如此，以后我們将会看到：在粒子数非常大的情形下，出現新的独特的規律性。

这种規律性——所謂統計的規律性——正是以存在大量的构

成物体的粒子为其先决条件的，不論怎么样都不可能把它們归結为单純的力学規律性。它們的特点表現在：当把它們应用到自由度数目不大的力学系統上去时，它們便失去任何意义。由此可見，具有大量自由度的系統的运动虽然与粒子数不多的系統的运动遵循同样的力学規律，但是大量自由度的存在，却导致性质上全新的規律性。

在自然界中，我們經常遇到的总是宏观物体，它們的行为不可能用純粹的力学方法作詳尽的描述，它們所服从的是統計的規律性——这就使統計物理学成为理論物理学的重要分支之一。

为了表述經典統計学的基本問題，首先我們必須引入“相空間”的概念，这一概念以后我們經常要用到。

設我們所考慮的宏观力学系統有 s 个自由度。換句話說，这个系統的各点在空間的位置由 s 个坐标来表征，我們用字母 q_i 来表示这些坐标，角标 i 取 1, 2, …, s 各值。于是系統在某一給定时刻的状态决定于該时刻的 s 个坐标 q_i的值和 s 个与它們相应的速度 $\dot{q}_i$ 的值。在統計学中通常是用系統的坐标q_i和动量 p_i(而不用速度)来表征系統的状态，因为这样做有很大的优越性。系統的不同状态在数学上可以用相空間(这当然純粹是数学上的概念)中不同的点来代表；在这个空間的坐标軸上标出的是該系統的坐标值和动量值。因此每个系統有它自己所特有的相空間，相空間的維数等于系統自由度数目的两倍。相空間的每一点，对应于系統的一組确定的坐标值 q_i 和动量值 p_i，因而代表这个系統的一个确定的状态。系統的状态随着时間而变化，相应地，相空間中代表系統状态的点(我們以后把它簡称为“系統的相点”)将在相空間中描画出一条曲綫，称为相軌道。

現在我們来考慮任意的宏观物体或物体系統。假定系統是閉合的，就是說，它和任何其它物体都不发生相互作用。我們設想从

这个系統中划出某一部分，它同整个系統比較起来要小得多，然而同时它又是宏观的；显然，当整个系統中的粒子数足够大时，在它的一小部分中的粒子数仍然可以是很大的。我們把这个相对地讲很小、然而是宏观的部分，称为子系統。子系統仍然是一个力学系統，但絕不是閉合的，相反地，它遭受到来自系統的其余部分的所有可能的作用。由于其余部分的自由度数目非常大，这种相互作用具有非常复杂而紊乱的特征。因而子系統的状态随着时間以非常复杂而紊乱的方式变化。

要精确地求解关于子系統的行为問題，只有通过求解整个閉合系統的力学問題的办法，也就是說，只有通过写出并在一定初始条件下解出全部微分方程組的办法；但上面已指出，这是个不能解决的問題。幸而，正是子系統状态的这种非常复杂的变化过程，虽然使得力学方法不能适用，但却給出了从另一方面解决这个問題的可能性。

这个見解的根据乃是：由于与系統的其余部分間的相互作用非常复杂而紊乱，我們所划分出来的子系統在足够长的时間內，将在它的所有可能的状态中經历足够多的次数。

更精确地讲，这个情况应当表述如下。我們用 $\Delta p\,\Delta q$ 表示子系統相空間中某个小区域的"体积"，对应于子系統的坐标 q_i 和动量 p_i 的值位于小間隔 Δq_i 和 Δp_i 內。可以确信，在足够长的时間 T 內，子系統的十分紊乱的相軌道会多次地通过相空間中每一个这样的区域。設在整个时間 T 內，子系統"处于"相空間中給定区域 $\Delta p\,\Delta q$ 內[1]的那一段时間为 Δt。当整个时間 T 无限制地增大时，比值 $\frac{\Delta t}{T}$ 趋向于某个极限值

[1] 为简短起見，通常我們按照习惯說成：系統"处于相空間的区域 $\Delta p\Delta q$ 中"，这时所指的意思是：系統所处的状态就是用这一区域中的相点来代表的。

$$w=\lim_{T\to\infty}\frac{\Delta t}{T}. \qquad (1.1)$$

显然，可以把这一数值看作是当我們在某任意时刻观测子系統时发现它处于相空間中給定区域 $\Delta p\Delta q$ 内的几率。

当相空間中的体积元[①] 变为无限小时，

$$dq\,dp=dq_1\,dq_2\cdots dq_s\,dp_1\,dp_2\cdots dp_s, \qquad (1.2)$$

我們可以引入 dw 来表示由这个体积元中的相点所代表的状态的几率，也就是坐标 q_i 和动量 p_i 的値位于給定的 q_i, p_i 和 q_i+dq_i, p_i+dp_i 之間的无限小的間隔内的几率。这一几率 dw 可以写成下式

$$dw=\rho(p_1,\cdots,p_n,q_1,\cdots,q_n)dp\,dq, \qquad (1.3)$$

其中 $\rho(p_1,\cdots,p_n,\ q_1,\cdots,q_n)$是全部坐标和全部动量的函数(我們通常把它簡写为 $\rho(p,q)$，或者甚至于簡单地写为 ρ)。函数 ρ 起着相空間中几率分布"密度"的作用，称为該物体的統計分布函数(或簡称分布函数)。显然，分布函数应滿足所謂"归一化条件"

$$\int\rho dp\,dq=1, \qquad (1.4)$$

积分是对整个相空間来进行的。这个条件所表示的就是这样一个事实：所有可能的状态的几率之和应当等于一。

对于統計学来讲，重要的是：某一子系統的統計分布与同一系統的其它任何小部分的初始状态无关，因为这种初始状态的影响在足够长的时間过程中被系統中其余更为广大的部分的影响所完全消除掉。被划分出来的子系統的統計分布也与它本身的初始状态无关，因为随着时間的推移它将通过所有可能的状态，因而每一个状态都可以被选擇来作为初始状态。因此不必考慮到用初始条

① 以后我們总是假定用 dp 和 dq 分别表示系統的全部动量微分的乘积和全部坐标微分的乘积。

件来解决系統的力学問題的办法，就可以求出系統中各个小部分的統計分布。

求出任意子系統的統計分布是統計学的基本課題。当我們說閉合系統的各个“小部分”时，应当注意到：我們所需要考虑的宏观物体通常就已經是一个更大的閉合系統的这样的“小部分”，这个更大的閉合系統就是由这些宏观物体同它們周圍的外部媒质一起构成的。

如果上述問題已經解决，因而該子系統的統計分布已經知道，那末我們就可以把任何依賴于子系統状态的（即依賴于子系統的坐标 q 和动量 p 的值的）物理量取不同值的几率計算出来。我們也可以計算出任何这种物理量 $f(p, q)$ 的平均值，只要把它的所有可能值乘以相应的几率，并遍及所有的状态进行积分，就可以得到。我們用在字母上加一横綫的办法来表示的平均值，于是就可以写出公式

$$\bar{f}=\int f(p, q)\rho(p, q)dp\, dq, \tag{1.5}$$

按照这一公式就可以用統計分布函数来計算各种物理量的平均值。

用分布函数来求平均(或者說，統計平均)使我們不必为了确定物理量 $f(p, q)$ 的平均值而去追踪它随时間的眞实变化。同时也很明显，按照公式(1.1)，正是由于几率这一概念的定义，統計平均是和对时間来求平均完全等效的。后一种求平均的意思是：假如我們追踪物理量随时間的变化，那末一定能建立起一个函数 $f=f(t)$，然后把所要求的平均值定义为

$$\bar{f}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt. \tag{1.6}$$

从上面的叙述可知：由統計学所能作出的关于宏观物体行为

的結論和預言具有几率的性质。这就是統計学不同于(經典)力学的地方，后者的結論是具有完全确定的性质的。但是必須着重指出，經典統計学的結論的几率性质絕非它所研究的客体本身所固有，而只是由于得到这些結論所根据的数据比完整的力学描述所需要的数据要少得多（不需要知道全部坐标和动量的初始值）的緣故。

但是在实际上，当我們把統計学应用于宏观物体时，它的几率性质通常完全不表现出来。这是因为：如果在足够长的时間間隔內观测任何宏观物体(处于稳定的，即与时間无关的外界条件下)，那末就会发現：所有表征这个物体的物理量①在实际上都是常数(等于它們的平均值)，而很少显示出任何显著的偏差②。統計学的这个基本情况是从非常普遍的考虑(将在下一节中闡明)得出来的，而且所考虑的物体愈复杂、愈龐大，它也就愈正确。用統計分布的术語我們可以說：如果用函数 $\rho(p, q)$ 来构成一个表示物理量 $f(p, q)$ 取不同值的几率的分布函数，那末这个函数将在 $f=\bar{f}$ 处具有非常陡的极大值，即在最靠近极大值的范圍內这个函数才显著地不等于零。

由此可見，由于統計学給出了計算表征宏观物体的物理量平均值的可能性，所以任何时間間隔只要长到足以使物体初始状态的影响完全被消除掉，那末在这个时間間隔的絕大部分时間內，統計学所作出的預言都是高度正确的。在这种意义下，統計学的

① 这里所指的自然是“宏观”量，它們所表征的是整个物体或者它的各个宏观部分，而不是单个粒子。

② 我們举一个例子来直观地說明这一規則精确到什么程度。如果在某种气体中划分出一部分，譬如說只有 1/100 克分子，那就会发现这 1/100 克分子的物质的能量对其平均值的平均相对偏差是 $\sim 10^{-11}$。如果我們想要在一次观测中，发現数量級为 10^{-6} 的相对偏差，那末发現这种偏差的几率小得出奇，約为 $10^{-3\cdot 10^{15}}$。

預言实际上具有肯定的性质，而不是几率的性质。（由于考虑到这一点，我們以后在表示宏观量的平均值时，几乎总是不在字母上加横綫了。）

如果閉合的宏观系統处于这样一个状态：对于它的任何宏观的子系統而言，"宏观的"物理量非常接近于它本身的平均值，那末我們就說，所考虑的閉合系統处于統計平衡的状态[①]。由上面可以看出：如果在足够长的时間間隔內观測閉合的宏观系統，那末在这个間隔的絕大部分时間內它都是处于統計平衡状态的。不論在任何初始时刻，假如閉合的宏观系統不处在統計平衡状态（例如，人为地对系統施加外作用，使它离开統計平衡状态，然后再把它孤立起来，使它重新成为閉合系統），那末以后它終究会过渡到平衡状态。过渡到統計平衡所需要的时間称为弛豫时間。我們在上面所說的"足够长"的时間間隔，实质上就是指比弛豫时間长得多的时間間隔。

与过渡到平衡状态有关的过程的理論，称为动力学；它本来就不是統計学的研究对象，統計学所研究的是处于統計平衡状态的系統（在这本书中我們只从事于討論統計学[②]）。

§2. 統計独立性

在§1中所讲到的子系統本身并不是閉合的。相反地，它們遭受到来自系統中其它部分的連續不断的作用。虽然这些部分比起整个大系統来要小得多，但是它們本身仍然是宏观物体，由于这个緣故，我們可以认为：在不太长的时間間隔內它們的行为近似于閉合系統。这是因为，子系統中与周圍部分发生相互作用的主要是那些在子系統表面附近的粒子。这种粒子的数目与子系統中粒子

① 統計平衡也称为热动平衡或热平衡。

② 只有§§119，120所討論的是动力学問題。

总数之比随着子系統大小的增加而迅速下降，因而当子系統足够大时，它与周圍部分相互作用的能量比它的內能要小得多。因此可以說，子系統是“准閉合的”。但是必須再次强調指出：子系統的准閉合性只在不太长的时間間隔內才能成立。而在足够长的时間間隔內，子系統之間相互作用的影响不管它是多么微弱，总是要显現出来。不仅如此，統計平衡之得以建立，归根到底就是全靠这些比較微弱的相互作用。

各个不同的子系統可以认为是彼此微弱地相互作用着，这个事实也就相当于：可以把它們认为在統計的意义上是独立的。統計独立性意味着：一个子系統所处的状态絕不影响其它子系統处于不同状态的几率。

我們来考虑任意两个子系統，并設 $dp^{(1)}dq^{(1)}$ 和 $dp^{(2)}dq^{(2)}$ 表示它們的相空間体积元。如果把两个子系統的集合看作为一个組合的子系統，那末从数学的观点来看，子系統的統計独立性就意味着：組合子系統处于它的相体积元 $dp^{(12)}dq^{(12)}=dp^{(1)}dq^{(1)}dp^{(2)}dq^{(2)}$ 中的几率，可以分解为每个子系統分别处于 $dp^{(1)}dq^{(1)}$ 和 $dp^{(2)}dq^{(2)}$ 中的几率的乘积，并且每个几率只依賴于它所相应的子系統的坐标和动量。因此可以写出：

$$\rho_{12}dp^{(12)}dq^{(12)}=\rho_1 dp^{(1)}dq^{(1)}\cdot\rho_2 dp^{(2)}dq^{(2)},$$

或

$$\rho_{12}=\rho_1\rho_2, \tag{2.1}$$

其中 ρ_{12} 是組合子系統的統計分布函数，而 ρ_1 和 ρ_2 是单个子系統的統計分布函数；对于几个子系統的集合也可以写出类似的关系式①。

显然它的逆定理也是成立的：如果某个复合系統的几率分布

① 当然是在这样的条件下：这些子系統的集合仍然是整个閉合系統的一个小部分。

可以分解为几个因子的乘积，而每个因子又只与表征复合系統的一部分的物理量有关，那末这就表示：这些部分是統計独立的，并且每个因子正比于相应部分的状态几率。

如果 f_1 和 f_2 是两个属于不同子系統的物理量，那末从(2.1)以及平均值的定义(1.5)直接得到：乘积 $f_1 f_2$ 的平均值就等于 f_1 和 f_2 每个物理量各自的平均值的乘积：

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 \cdot \bar{f}_2. \tag{2.2}$$

我們来考察属于某个宏观物体或它的某一部分的任意一个物理量 f。这个物理量随时間而变化，在其平均值附近摆动。現在我們引进一个量，用它来量度这种变化的平均幅度。我們絕不能取 $\Delta f = f - \bar{f}$ 之差的平均值来作为这样的量度，因为物理量 f 对其平均值的偏差可能偏到这一边也可能偏到那一边，$f - \bar{f}$ 之差忽正忽負，因此它的平均值总是等于零，而不論 f 对它的平均值的显著偏差頻繁到何种程度。作为偏差程度的量度，最合适的是取这个差数的平方的平均值。因为 $(\Delta f)^2$ 这个量总是正的，因此它的平均值只有当它本身趋于零时才趋于零；换句話說，只有当 f 对 $\bar{f}$ 的显著偏差具有非常小的几率时，它的平均值才会很小。

$$\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}} = \sqrt{\overline{(f - \bar{f})^2}}$$

这个量称为物理量 f 的均方根起伏。应当注意，

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2} = \overline{f^2} - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2,$$

由此得出

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - (\bar{f})^2, \tag{2.3}$$

即一个量的均方起伏决定于它的平方的平均值与其平均值的平方之差。

比值

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}}$$

称为 f 这个量的相对起伏。f 这个量对它的平均值的偏差在某种状态中,可能达到与平均值本身可以相比的程度; 相对起伏愈小,则物体处于这种状态的时間就愈不足道。

現在我們来证明: 物理量的相对起伏随着它們所从屬的物体的尺度(粒子数)的增加而很快地減小。为了证明这一点, 应当預先指出: 大多数在物理上有兴趣的量都是可加性的;这个情况乃是物体中各个部分的准閉合性的結果, 它的意思也就是說: 整个物体的这种物理量的值等于它的各个(宏观)部分的該物理量的值之和。例如, 物体中各部分的內能根据上述理由比它們的相互作用能要大得多, 所以整个物体的能量可以足够精确地认为等于它的各部分的能量之和。

設 f 是这种可加性的物理量。我們設想把所考慮的物体分割成数目很大的 N 个大致相同的小部分。于是 $f=\sum_{i=1}^{N}f_i$, 其中 f_i 是屬于各个部分的物理量;对于平均值来讲也有同样的情况:

$$\bar{f}=\sum_{i=1}^{N}\bar{f}_i.$$

显然, 随着部分的数目的增加, $\bar{f}$ 大致与 N 成正比地增长。其次, 我們来确定 f 这个量的均方起伏。我們有

$$\overline{(\Delta f)^2}=\overline{\left(\sum_i \Delta f_i\right)^2}.$$

但是由于物体的各个部分的統計独立性,乘积的平均值

$$\overline{\Delta f_i\cdot\Delta f_k}=\overline{\Delta f_i}\cdot\overline{\Delta f_k}=0\qquad(i\neq k)$$

(因为每个 $\overline{\Delta f_i}=0$)。因而,

$$\overline{(\Delta f)^2}=\sum_{i=1}^{N}\overline{(\Delta f_i)^2}.\tag{2.4}$$

由此得出結論: 当 N 增加时, 均方起伏 $\overline{(\Delta f)^2}$ 也将与 N 成正比地

增长。而相对起伏由此可見将与$\sqrt{N}$成反比，即

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2.5}$$

从另一方面来看，如果我們約定把均勻物体划分成大小一定的許多部分，那末显然，这些部分的数目与物体中的粒子(分子)总数成正比。因此我們在上面所得到的結果也可以用下列方式来表述：任何可加性的量f的相对起伏与宏观物体的粒子数的平方根成反比地減小，所以当粒子数足够大时，实际上可以认为f这个量本身就是不随时間变化的常数，并且就等于它的平均值。这个結論在上一节中已經应用过。

§3. 刘維定律

我們現在进一步来研究統計分布函数的性质。

假定我們在一个非常长的时間間隔內观测某个子系統。我們将把这段时間划分成大量的(在极限情形为无穷大)同样小的时間間隔，这些时間間隔的分界点在t_1, t_2, …这些时刻。在每一个这种时刻，所考慮的子系統在它的相空間中由一点来代表(我們把这些点称为A_1, A_2, A_3, …)。这样得到的点的集合分布在相空間中，在极限情形下，它們的密度在每个地方都正比于分布函数$\rho(p, q)$的值，这是因为，分布函数的意义就是子系統处于不同状态的几率。

我們可以不必考虑这些代表一个子系統在不同时刻t_1, t_2, …所处状态的相点，而可以純粹形式地同时考慮大量的(在极限情形是无穷大)、构造完全相同的子系統[1]，它們在同一时刻(譬如說$t=0$)分别处于相点A_1, A_2, …所代表的状态。

---

[1] 这种假想的全同系統的集合通常称为"統計系綜"。

現在我們來追踪代表这些子系統的状态的相点以后的运动，但是所考虑的时間間隔不能太长，这样就可以足够精确地把准閉合的子系統考虑为閉合系統。于是相点的运动所依据的力学方程式只包含子系統的粒子的坐标和动量。

显然，根据在 $t=0$ 时的同样理由，在任何时刻 t，所有这些相点将按照同一个分布函数 $\rho(p, q)$ 分布在相空間中。换句話說，相点虽然随着时間而运动，但是它們在每个地方的分布密度仍旧保持不变，而正比于相应的 ρ 值。

相点的这种运动可以純粹形式地考虑为在 $2s$ 維相空間中的稳定"气"流，因而可以对它应用表示气体"粒子"(現在的情形是相点)总数不变的熟悉的連續性方程。通常的連續性方程具有形式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\operatorname{div}(\rho \mathbf{v})=0$$

(ρ 是密度，$\mathbf{v}$ 是气体的速度)，而对于稳定流动$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}=0\right)$有：

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v})=0.$$

把上式推广到多維空間的情形，显然变为

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i)=0.$$

在我們現在的情形下，"坐标" x_i 是坐标 q 和动量 p，而"速度" $v_i=\dot{x}_i$ 是它們对时間的微商 $\dot{q}$ 和 $\dot{p}$，由力学方程式所决定。因此我們有：

$$\sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i)+\frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i)\right]=0.$$

把上式中的偏微商展开，可以写成：

$$\sum_{i=1}^{s}\left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i}+\dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right]+\rho \sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i}+\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\right]=0. \qquad (3.1)$$

把力学方程式写成哈密顿形式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

其中 $H = H(p, q)$ 是所考虑的子系統的哈密頓函数，我們就看到

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

因此(3.1)式中的第二項恒等于零。而第一项不是别的，它正是分布函数对时間的全微商。因而我們有：

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0. \tag{3.2}$$

因此我們得到一个重要的結論：沿着子系統的相軌道，分布函数保持恒定(称为刘維定理)；应当提醒一下，因为我們所討論的是准閉合系統，所以只有当时間間隔不太长、因而子系統可以足够精确地看作是閉合系統时，上面所得到的結果才是正确的。

§4. 能量的作用

从刘維定理可以直接得出結論：分布函数只能表示为变量 p, q 的这样一些組合：它們在子系統作为閉合系統而运动时保持恒定。这就是所謂力学不变量或运动积分，大家知道，它們是运动方程式的一次积分。因此可以說，由于分布函数是力学不变量的函数，它本身也是运动积分。

其次，分布函数所可能依賴的运动积分的数目也可以大大減少。为此应当考虑到：两个子系統的集合的分布函数 ρ_{12} 等于这两个子系統各自的分布函数 ρ_1 和 ρ_2 的乘积：$\rho_{12} = \rho_1\rho_2$ (参看(2.1))。因此

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \tag{4.1}$$

也就是說，分布函数的对数是可加性的量。因而我們得出結論：分布函数的对数不仅应該是运动积分，而且应該是可加性的运动积分。

从力学中大家知道，总共存在着七个独立的可加性的运动积分：能量，动量矢量的三个分量和动量矩矢量的三个分量。我們分别用 $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$ 来表示第 a 个子系統的能量、动量和动量矩作为子系統中粒子的坐标和动量的函数。这些量的唯一的可加性組合乃是以下形式的綫性組合：

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \boldsymbol{\gamma} \mathbf{P}_a(p, q) + \boldsymbol{\delta} \mathbf{M}_a(p, q), \tag{4.2}$$

式中 α_a, β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ 是常系数，并且給定的閉合系統的所有子系統的 β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ 应該是相同的。

我們将在以后（第三章）对分布函数 (4.2) 作詳細的研究。这里对我們重要的只是下面的事实。系数 α_a 就是归一化常数，由条件 $\int \rho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$ 来确定。常数 β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$——总共七个独立量——显然可以由整个閉合系統的七个可加性运动积分的常数值来确定。

由此可見，我們得到了統計学的一个重要結論。可加性的运动积分（能量、动量和动量矩）的值完全确定了閉合系統的統計性质，也就是說完全确定了它的任何子系統的統計分布，因而同时也就确定了子系統的任何物理量的平均值。正是这七个可加性运动积分代替了在用力学方法处理时所需要的多得不可想像的数据（初始条件）。

上面的討論使我們可以直接对閉合系統写出一个适于描述它的統計性质的簡单的分布函数。我們現在旣然知道不可相加的运动积分的値不会对系統的統計性质发生影响，那末任何函数 ρ 只要它只依賴于系統的可加性运动积分的値，并且滿足刘維定理，就可以用来描述系統的統計性质。最簡单的这种函数就是这样一个

函数 ρ: 在相空間中，对于所有对应于系統的能量、动量和动量矩的給定值 $E_0, \mathbf{P}_0, \mathbf{M}_0$ 的点，ρ = 常数 (不依賴于不可相加的运动积分的值)，对所有其它的点，$\rho=0$。显然，这样規定的分布函数在任何情况下沿着系統的相軌道都保持常数，即满足刘維定理。

但是，这样的表述不是很严格的。問題在于：由方程式

$$E(p, q)=E_0, \quad \mathbf{P}(p, q)=\mathbf{P}_0, \quad \mathbf{M}(p, q)=\mathbf{M}_0 \tag{4.3}$$

所确定的点构成一个只有 $2s-7$ 維的子空間(而并不像相空間的体积那样是 $2s$ 維的)。因此，要使积分 $\int \rho dp dq$ 不等于零，函数 $\rho(p, q)$ 必須在这些点变成无穷大。閉合系統的分布函数的正确写法为

$$\rho = \text{常数}\ \delta(E-E_0)\delta(\mathbf{P}-\mathbf{P}_0)\delta(\mathbf{M}-\mathbf{M}_0). \tag{4.4}$$

δ-函数① 的出現保証：在相空間中，凡是在 $E, \mathbf{P}, \mathbf{M}$ 这些量中有一个不等于它們的給定值 $E_0, \mathbf{P}_0, \mathbf{M}_0$ 的那些点，ρ 就变成零。而函数 ρ 对任何相体积的积分，即使包含上述子空間(或其一部分)的点在內，也仍旧是有限的。(4.4) 式所表示的分布称为微正則分布②。

閉合系統的动量和动量矩是与它的整体运动——匀速平动和匀速轉动——相联系的。因此我們可以說：进行着某种一定运动的系統，其統計状态只与它的能量有关。由于这个緣故，在統計学中能量起着非常特殊的作用。

为了在以后完全不考虑动量和动量矩，可以采用如下的方法：設想把系統包藏在一个剛体的"匣子"中，并且所用的坐标系相对于"匣子"是靜止的。在这样的条件下，动量和动量矩一般来讲已

① 关于 δ-函数的定义和性质——譬如說，可以参看本教程第三卷"量子力学"，§5。

② 我們再一次强調指出：这种分布絕不是閉合系統的真正的統計分布。承认它是真正的分布就等于断言：閉合系統的相軌道在足够长的时間內无限靠近地通过由方程式(4.3)所决定的子空間內的任意一点。但是，这个論断（通常称为各态历經假說）在一般情形下分明是不正确的。

不再是运动积分，而唯一留下来的可加性运动积分就是能量；同时，“匣子”的存在一般来讲也显然不会影响系統中各个小部分(子系統)的統計性质。因此对于子系統的分布函数的对数，我們有比(4.2)式更为简单的表达式

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q). \tag{4.5}$$

而整个系統的微正则分布可以写成形式

$$\rho = 常数\ \delta(E - E_0). \tag{4.6}$$

一直到現在我們都假定整个閉合系統是处于統計平衡状态的。換句話說，我們对系統进行考察的时間比它的弛豫时間要长得多。

但是，实际上往往需要在与弛豫时間可以相比的、甚至于較弛豫时間更短的时間内来考察一个系統。对于很大的系統而言这样做是可能的，因为除了整个閉合系統的完全統計平衡以外，还有所謂非完全的(或局部的)平衡存在。

問題是弛豫时間随着系統尺度的增大而增长。由于这个緣故，系統的各个小部分本身达到平衡状态較之各个小部分之間建立平衡要快得多。这就意味着：系統的每个小部分由它本身的(4.2)型的分布函数来描述，但是对于各个不同的小部分而言，分布参量 β, γ, δ 的値是不相同的。在这种情形下可以說：系統处于非完全平衡状态。随着时間的推移，非完全平衡逐漸过渡到完全平衡，并且每个小部分的参量 β, γ, δ 随时間緩慢地变化，最后在整个閉合系統中变成完全相同。

常常还需要考虑另外一种非完全平衡。这种非完全平衡的起源并不是由于整个系統的弛豫时間和它的各个小部分的弛豫时間有很大差别，而是由于在整个系統中所进行的各种可能过程的速度有很大差别。如果几种物质之間发生化学反应，那末它們的混合物的非完全平衡就是最好的例子。由于化学反应的过程比較緩

慢，一般来讲，在分子的运动之間建立平衡較之在分子相互轉化之間达到平衡(亦即混合物的成分达到平衡)要快得多。这种情况使我們可以把混合物的非完全平衡看作是在給定的(实际上是不平衡的)化学成分下的平衡。

非完全平衡的存在使我們可以引入一个关于系統的“宏观状态”的概念。也就是說，不像力学的微观描述那样給出系統中全部粒子的坐标和动量，而是用一些确定系統的某种非完全平衡的物理量，給出它們的平均値来描述系統，这种描述称为宏观描述。例如，用作宏观描述的量可以是表征系統中各个足够小的、然而是宏观的部分——其中每一个部分都可以认为处于它自己的某种局部平衡中——的物理量的平均值。

§5. 統計矩陣

現在我們来研究有关量子統計学的特点的問題，首先应当指出：在量子力学中正像在經典力学中一样，用純粹的力学方法来确定宏观物体的行为，自然也是毫无希望的。用这样的方法需要求解由物体全部粒子构成的系統的薛定諤方程式，——这个任务可以說要比把經典运动方程式积分出来更沒有希望。假如即使在某种場合下有可能求得薛定諤方程式的通解，那末也絕对不可能选擇和写出滿足題目的一定具体条件的特解，因为这种特解要用非常大量的各种量子数的确定值来表征。除此而外，我們在以后将看到：对于宏观物体而言，定态这一概念在某种意义上变成虛构的了，——这个情况具有重大的原則上的意义。

从純粹的量子力学观点来看，宏观物体与为数較少的粒子所构成的系統比較起来，具有某些特点，我們先来弄清楚这些特点。

这些特点在于：宏观物体的能量本征值譜中存在着异常稠密的能級分布。由于物体中存在着非常大量的粒子，因而任何能

量，粗略地讲，都可以按无数种方式来“分配”給各个粒子，只要注意到这一点，就很容易理解能級稠密的原因了。这个情况与能級稠密的联系，如果通过一个例子来說明，就变得更为明显：譬如說我們所考虑的宏观物体是包含在某一体积內的N个完全不相互作用的粒子所构成的“气体”。这个系統的每个能級都是它的各个粒子的能量的总和，并且每一个粒子的能量都可取一无限系列的分立值①。显然，用所有可能的不同方式来选择这个总和中N項的值，我們就在系統的能譜中任意一个有限間隔內得到大量的可能的能量值，因而这些能量值的位置彼此非常接近。

可以普遍地证明（参看(7.18)），在宏观物体的能譜中給定的有限間隔內的能級数目，按指数規律随着物体中所包含的粒子总数的增加而增加，而能級間的距离可用a^{-N}型的数字来表示（其中$a>1$，而N的数量級为物体中的粒子数），这个結論不論用何种单位都沒有什么区别，因为各种能量单位之間的差别对于这样微小得出奇的数字来讲是完全无关紧要的②。

由于能級非常稠密，事实上宏观物体任何时候也不会处于严格的定态中。首先，在任何場合下，系統的能量值显然总是会“散布”开来，其范围为系統与周圍物体的相互作用能量的数量級。但是相互作用的能量比起能級間的距离来要大得不可計量，并且这不仅对于“准閉合”的子系統如此，而且对于从任何其它观点看来

① 单个粒子的相邻能級間的間隔与包容它的体积的綫度L的平方成反比（$\sim\frac{h^2}{mL^2}$，其中m是粒子的质量，h是量子常数）。

② 应当說：以上的討論不适用于能譜中能量最低的区域；宏观物体的开头几个能級之間的距离甚至可以不依賴于物体的尺度，例如，在电介质的电子能譜中就是如此——参閱§69。但是这个情况对于以后的結論是根本不重要的：因为宏观物体的头几个能級之間的距离，如果表示为屬于单个粒子的能量，那末还是小得微不足道的，因而屬于单个粒子的能量还十分微小时，能級已經达到了正文中所提到的稠密程度。

可以认为是严格閉合的系統也是如此。当然，在自然界中并沒有完全閉合的系統，即沒有一个系統同其它任何物体的作用会精确地等于零；事实上，总是会存在一些相互作用，即使可能微小到一点也不影响系統的其它性质，但是比起系統的能譜中距离极为微小的間隔来还是非常大的。

但是除此而外还存在着另一种更深刻的原因使得宏观物体实际上不可能处于定态。从量子力学中大家知道，量子力学系統由某一波函数所描述的状态，乃是由于这个系統同另一个足够准确地遵循着經典力学規律的系統之間某种相互作用过程的結果而产生的。同时定态的产生具有特殊的性质．在这里必須区别系統在相互作用以前的能量 E 和由于相互作用的結果而产生的状态的能量 E'。大家知道，[①]数量 E 和 E' 的不准确度 ΔE 和 $\Delta E'$ 与相互作用过程的持續时間 Δt 由关系式

$$|\Delta E'-\Delta E|\sim\frac{\hbar}{\Delta t}$$

联系着。ΔE 和 $\Delta E'$ 这两个誤差一般来讲是同一数量級的量，并且分析表明：要使得 $\Delta E'\ll\Delta E$，是不可能的。因此可以确信 $\Delta E'\sim\sim\frac{\hbar}{\Delta t}$。但是要使得状态可以认为是定态，在任何情况下不准确度 $\Delta E'$ 都必須比到邻近能級間的距离小得多。由于后者极为微小，我們看到：假如要使得宏观物体处于任何确定的定态，就会要求时間 $\Delta t\sim\frac{\hbar}{\Delta E'}$ 无比地长。换句話說，我們所得到的結論仍旧是：宏观物体的严格的定态是不可能实現的。

一般来讲，利用波函数来描述宏观物体的状态是行不通的，因为事实上我們所可能积累的有关这种物体状态的数据，远不能与

① 例如参看本教程第三卷"量子力学"，§44。

构成状态的波函数所必需的整套数据相适应。在某种意义上这里的情况是与經典統計学中所发生的情况相类似的，是經典統計学中不可能計及物体中全部粒子的初始条件，因而也就使得对物体的行为作精确的力学描述是不可能的；当然，二者并不是完全类似的，因为我們已經看到，完整的量子力学描述之不可能，以及描述宏观物体的波函数之不存在，是具有更为深刻得多的理由的。

大家知道，根据系統的一套不完整的数据来进行量子力学描述，是通过所謂密度矩陣[①]来实现的。知道密度矩陣，就能够計算出表征系統的任何量的平均值，以及这些量取不同值的几率。同时描述的不完全性就在于：根据密度矩陣的知識，只能預料各种测量結果的几率如何，要更确切地甚至于完全确切地預料各种测量結果，只有根据一套足以建立系統波函数的、关于系統的完整数据才有可能。

我們不預备在这里摘录量子力学中大家熟知的关于坐标表象中的密度矩陣的公式，因为这种表象在統計学中事实上是并不采用的。但是我們重新来证明，怎样可以直接引入在統計学应用中所需要的能量表象中的密度矩陣。

我們来考虑某个子系統，如果完全忽略掉該子系統同閉合系統中其余部分的一切相互作用，那末这样得到的各种状态就可以用来作为子系統"定态"。設$\psi_n(q)$是这些定态的归一化波函数(不带时間因子)，其中q按习惯代表子系統的全部坐标的集合，而角标n是区别不同定态的全部量子数的集合；这些状态的能量用E_n来表示。

假定在某一时刻子系統处于一个由波函数Ψ所完全描述的状态。波函数Ψ可以按照形成完全系的各函数$\psi_n(q)$来展开。我們

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§12。

把这个展开式写成形式

$$\Psi=\sum_n c_n\psi_n. \tag{5.1}$$

大家知道，子系統的任何物理量 f 在該狀态的平均值都可以利用下列公式根据系数 c_n 来計算

$$\bar{f}=\sum_n\sum_m c_n^* c_m f_{nm}, \tag{5.2}$$

式中

$$f_{nm}=\int\psi_n^*\hat{f}\psi_m dq \tag{5.3}$$

是 f 这个量的矩陣元（$\hat{f}$ 是与它对应的算符）。

子系統的量子力学描述从完全过渡到不完全，在某种意义上可以认为是对子系統的不同 Ψ-状态来进行平均。由于这样平均的結果，乘积 $c_n^* c_m$ 給出某些量的双重（有两个角标的）集合，我們把它們用 w_{mn} 来表示，而不能用任何形成通常单重集合的量的乘积形式来表示。現在 f 这个量的平均值由形式为

$$\bar{f}=\sum_m\sum_n w_{mn}f_{nm} \tag{5.4}$$

的公式来表示。w_{mn}这些量（一般来讲，是时間的函数）的全体就是能量表象中的密度矩陣；在統計学中把它称为統計矩陣[①]。

如果把 w_{nn} 考虑为某个“統計算符”$\hat{w}$ 的矩陣元，那末和式 $\sum_n w_{mn}f_{nm}$ 就是算符乘积 $\hat{w}\hat{f}$ 的对角綫矩陣元，而平均值 $\bar{f}$ 可以写成这个算符乘积的迹（对角綫元素之和）的形式

$$\bar{f}=\sum_n(\hat{w}\hat{f})_{nn}=\mathrm{Sp}\,(\hat{w}\hat{f}). \tag{5.5}$$

---

① 我們只讲到能量表象，这是因为通常在統計学中所采用的正是这种表象。但是直到現在为止，我們还沒有在任何地方直接利用过 ψ_n 是定态的波函数这一点。因此很明显，同样的方法可以用来确定以任何完全的波函数系来表示的密度矩陣。

写成这样的形式其优点在于：給出了利用任意一个完全的正交归一化波函数系来进行計算的可能性；大家知道，算符的迹与用来确定矩陣元的函数系的选擇是无关的[①]。

其它包含c_n这些量的量子力学公式也要类似地加以改变，——每一次的乘积 $c_n^* c_m$ 都必須用"平均过的值" w_{mn} 来代替：

$$c_n^* c_m \longrightarrow w_{mn}.$$

因此，子系統处于第 n 个状态的几率等于密度矩陣中相应的对角綫元 w_{nn} (代替模量的平方 $c_n^* c_n$)。在下面我們将用 w_n 来代表这些矩陣元，显然它們是恒正的：

$$w_n = w_{nn} > 0, \tag{5.6}$$

并且满足归一化条件

$$\mathrm{Sp}\,\hat{w} = \sum_n w_n = 1 \tag{5.7}$$

$\left(相当于条件\sum_n |c_n|^2 = 1\right)$。

必須着重指出：只能在非常狹隘的情形下，討論这种对不同Ψ-状态来进行的平均，所以引入这种平均，是为了說明怎样从完全的量子力学描述过渡到不完全的量子力学描述，特别是，假如认为利用密度矩陣来描述就相当于子系統以不同的几率处于不同的状态，而我們所进行的平均就是按这些几率来进行平均，那就完全錯了；因为这样的断言是根本違反量子力学的基本原理的。

由波函数所描述的量子力学系統的状态有时称为"純粹状态"，以区别由于密度矩陣所描述的"混合状态"。但是必須預防在

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§91。对于評表象矩陣所进行的证明，以同样形式适用于任何算符的矩陣。

上述意义下对后者发生誤解[①]。

利用由公式 (5. 4) 所确定的統計矩陣来进行平均具有双重性质。它既包含有与量子描述(甚至于是最完全的描述)本身的几率性质相联系的平均，又包含有由于我們对所研究的客体数据不全而必須进行的統計平均。在“純粹状态”的情形下只剩下第一种平均，而在統計的情形下总是出現两种因素的平均。但是必須注意：这两种因素的平均是絕不可能彼此分隔开来的；整个平均是一次进行的，而不可能表示为純粹的量子力学平均和純粹的統計平均相继进行的結果。

統計矩陣在量子統計学中代替了經典統計学的分布函数。經典統計学所作的預言具有差不多完全确定的性质，前几节中关于这个問題所讲的一切不仅适用于經典統計学，而且也完全适用于量子統計学。在§2中所叙述的关于可加性物理量的相对起伏(随着粒子数的增加而)趋于零的证明，根本沒有利用到任何专屬于經典力学的特点，因此这个結果也完全适用于量子的情形。因而我們仍然可以确信：宏观量在实际上仍然等于它自己的平均值。

在經典統計学中分布函数 $\rho(p, q)$ 直接給出物体中粒子取不同坐标值和动量值的几率。在量子統計中則并非如此：w_n 这个量

---

① 我們来指出一个判据，它使我們能够按照密度矩陣的形式来辨别所討論的究竟是“純粹”状态还是“混合”状态。在純粹状态的情形下，矩陣元 w_{mn} 应該可以表示为乘积 $c_n^* c_m$ 的形式。因此我們有：

$$(w^2)_{mn} = \sum_k w_{mk} w_{kn} = \sum_k c_k^* c_m c_n^* c_k$$
$$= c_m c_n^* \sum_k |c_k|^2 = c_m c_n^*,$$

即

$$(w^2)_{mn} = w_{mn},$$

也就是說，密度矩陣的平方应当等于它本身。

只給出发現物体在哪一个量子态的几率，而对粒子的坐标值或动量值沒有任何直接的指示。

正是由于量子力学本身的性質，在以它为基础的統計学中只可能討論怎样去寻求坐标和动量单独的几率分布，而不能討論两者一起的几率分布，因为粒子的坐标和动量根本不可能同时具有确定的值。所寻求的几率分布必須旣考虑到統計的不确定性，又考虑到量子力学的描述本身所固有的不确定性。为了求出这些分布，我們再一次利用上面所用的討論办法。首先我們假定物体处于由波函数 (5.1) 所表示的純粹量子力学的状态。这时坐标的几率分布由模量的平方

$$|\Psi|^2=\sum_n\sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m$$

来确定，因此坐标值在某个給定間隔 $dq=dq_1dq_2\cdots dq_s$ 內的几率等于 $dw_q=|\Psi|^2dq$。要过渡到混合状态的办法是把乘积 $c_n^*c_m$ 用統計矩陣元 w_{mn} 来代替，結果 $|\Psi|^2$ 变为和式

$$\sum_n\sum_m w_{mn}\psi_n^*\psi_m.$$

但是按照矩陣元的定义可以写为

$$\sum_m w_{mn}\psi_m=\hat{w}\psi_n.$$

因此

$$\sum_n\sum_m w_{mn}\psi_n^*\psi_m=\sum_n\psi_n^*\hat{w}\psi_n.$$

因此，对于按坐标的几率分布我們求出下列公式：

$$dw_q=\sum_n\psi_n^*\hat{w}\psi_n\cdot dq. \tag{5.8}$$

在以这种形式写出的表达式中，可以利用归一化波函数的任何完全系作为函数 ψ_n。

其次，我們来确定动量的几率分布。所有的动量具有确定值的量子态对应于全部粒子的自由运动。我們用 $\psi_p(q)$ 来代表这些

状态的波函数，其中指标 p 按习惯川来代表全部动量值的集合。我們知道，密度矩陣的对角綫元是系統处于相应的量子态的几率。因此，相对于波函数系 ψ_p 来确定密度矩陣，我們就得到所要求的动量几率分布公式①

$$dw_p = w_{pp}dp = dp\int \psi_p^* \hat{w} \psi_p dq, \tag{5.9}$$

其中 $dp = dp_1 dp_2 \cdots dp_s$。

非常有趣的是，两种分布——按坐标和按动量的几率分布——都可以由把同一个函数

$$I = \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q) \tag{5.10}$$

进行积分而得到。把这个函数对 dq 进行积分，我們就得到按动量的分布。而把这个函数对 dp 进行积分，我們就得到按坐标的分布(以 ψ_p 作为波函数完全系的(5.8)式)。但是，应当着重指出：这絕不意味着函数 (5.10) 可以看成同时是坐标和动量的几率分布；不要說，这种看法一般違反量子力学的基本原理，就是就(5.10)式本身来讲，它也是一个复数。

§6. 量子統計中的統計分布

在量子力学中可以证明一个定理，这个定理与 §3 中以經典力学为基础而得到的刘維定理完全类似。

为此我們来預先推导出一个普遍的量子力学方程式，它确定任何(閉合)系統的統計矩陣对时間的微商②。仿效前节中所采用的方法，首先假定系統处于一个“純粹”状态，它的波函数由級数形式(5.1)所表示。由于系統的閉合性，它的波函数在以后任何时刻都将具有同样的形式，并且只有系数 c_n 是时間的函数，正比于因

① 假定函数 ψ_p 归一化为所有的动量的 δ-函数。

② 在前一节中我們所討論的是子系統的密度矩陣，并考虑到它的基本的統計应用。当然，密度矩陣也可以用来描述处于“混合”状态的閉合系統。

了 $e^{-\frac{i}{h}E_n t}$ ①。因此我們有:

$$\frac{\partial}{\partial t}c_n^* c_m = \frac{i}{h}(E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

过渡到在混合状态普遍情形下的統計矩陣的办法是把乘积 $c_n^* c_m$ 用 w_{mn} 来代替。这样一来，我們就得到所求的方程式

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{h}(E_n - E_m) w_{mn}. \tag{6.1}$$

这个方程式可以改写为一般的算符形式，只要注意到

$$(E_n - E_m) w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln}),$$

其中 H_{mn} 是系統的哈密頓算符 $\hat{H}$ 的矩陣元，它在我們所取的能量表象中是对角化了的。因此

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{h}(\hat{w}\hat{H} - \hat{H}\hat{w}). \tag{6.2}$$

(应当注意这个式子与通常量子力学中物理量的时間微商的算符的式子差一个符号。)

我們看到：要使得統計矩陣对时間的微商等于零，算符 $\hat{w}$ 必須与系統的哈密頓算符可对易。这个結果也就是刘維定理在量子力学中的对应：在經典力学中对分布函数稳定性的要求导致 w 是运动积分；而任意物理量的算符与哈密頓算符的对易关系則恰恰就是該量守恒的量子力学表述。

在我們感兴趣的能量表象中，稳定性条件可以表述得特别簡单：从(6.1)式可以看出，矩陣 w_{mn} 应該是对角化的——这又和通常物理量的量子力学守恒的矩陣表达式相符合（守恒量的矩陣隨着哈密頓算符同时化为对角化形式）。

像在 §3中所做过的那样，現在我們可以把上面所得到的結果

① 在本书中的 h 都是代表普朗克常數被 2π 除。

应用于准閉合的子系統，只要在所考慮的时間間隔內子系統的行为可以足够精确地看成是閉合的。因为按照統計平衡本身的定义，子系統的統計分布(在这里是統計矩陣)必須是稳定的，所以我們首先得出結論：所有子系統的矩陣 w_{mn} 都是对角化的[①]。因此，确定統計分布的課題归結为計算出几率 $w_n=w_{nn}$，它們就是量子統計学中的"分布函数"。任意物理量 f 的平均值的公式 (5.4) 就簡化为

$$\bar{f}=\sum_n w_n f_{nn};\tag{6.3}$$

现在公式中只出現对角綫的矩陣元 f_{nn}。

其次，考慮到 w 必須是量子力学的"运动积分"，并且利用子系統的准独立性，我們就可以完全类似于公式 (4.5) 的推导，而求出子系統的分布函数的对数必須具有形式

$$\ln w_n^{(a)}=\alpha^{(a)}+\beta E_n^{(a)}\tag{6.4}$$

(角标 a 用来区别不同的子系統)。由此可見，几率 w_n 可以表示为只与能級数值有关的函数了：$w_n=w(E_n)$。

最后，在 §4 中曾經討論关于可加性运动积分(特別是能量)在怎样确定閉合系統的全部統計性质的問題上所起的作用，所有那些討論現在仍旧是完全有效的。这就使得我們对于閉合系統仍旧有可能构成一个簡单的分布函数，用来描述系統的統計性质，虽然它并不是眞正的分布函数(像經典的情形那样)。

为了用数学来表述这个"量子的微正則分布"，必須采用以下的方法。宏观物体的能譜"几乎是連續的"，考慮到这一点，我們引入关于閉合系統"处于"能量值的某个无限小間隔內的量子态数目

① 因为这一論断在一定程度上是与忽略子系統彼此間的相互作用相联系的，所以可以更精确地說：非对角綫元 w_{mn} 随着这些相互作用的相对重要性的減弱而趋于零，因而随着子系統中粒子數的增加而趋于零。

的概念①。我們用 $d\Gamma$ 来代表这个数目；它在这里所起的作用类似于相空間体积元 $dpdq$ 在經典的情形中所起的作用。

如果把閉合系統考虑为是由許多子系統所构成的，同时忽略掉子系統之間的相互作用，那末整个系統的每一个状态都可以通过給定所有各个子系統的状态来表示，因而閉合系統的状态数 $d\Gamma$ 可以表示为各个子系統的量子态数 $d\Gamma_a$ 的乘积

$$d\Gamma=\prod_a d\Gamma_a \tag{6.5}$$

(但是必須使得所有的子系統的能量总和恰好是在整个閉合系統所被考虑的能量值間隔之内)。

現在我們可以把微正則分布表述为类似于經典的 (4.6) 式的形式，即把系統处于 $d\Gamma$ 个状态中的任一状态的几率dw写成下式

$$dw=\text{常数}\,\delta(E-E_0)\prod_a d\Gamma_a. \tag{6.6}$$

§7. 熵

我們將在比閉合系統的弛豫时間长得多的时間内来考察它；这也就意味着：系統是处于完全的統計平衡状态。

首先我們对量子統計学的情形来进行以下的討論。我們把系統分成大量的宏观部分（子系統），然后来考虑其中的任意一个子系統。設 w_n 是这个子系統的分布函数；为了簡化公式起見，对于 w_n（以及其它的量）我們暫时把用来区分不同子系統的角标 a 省略掉。函数 w_n 举例来說可以用来計算子系統的能量 E 取不同值的几率分布。我們已經看到，w_n可以写成只是能量的函数$w_n=w(E_n)$

① 必須記住，我們已經約定（§4）完全不考虑整个系統的动量和动量矩，为此只要設想系統被封閉到一个剛体的“匣子”中去，并且我們是用相对于匣子为靜止的坐标系来研究的。

(参看(6.4))。为了要得到子系統的能量介于E和$E+dE$之間的間隔內的几率$W(E)dE$，必須把$w(E)$乘以能量介于这个間隔內的量子态的数目；在这里我們仍旧利用在上一节末尾引用过的关于“展开的”能譜的概念。我們用$\Gamma(E)$来代表子系統的能量小于以及等于E的量子态的数目；于是能量介于E和$E+dE$之間的状态数目可以写成形式

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE}dE,$$

而按能量的几率分布为：

$$W(E)=\frac{d\Gamma(E)}{dE}w(E). \tag{7.1}$$

归一化条件

$$\int W(E)dE=1$$

在几何上表示：在曲綫$W=W(E)$以下所包含的面积等于一。

按照在§1中所作的普遍論断，函数$W(E)$在$E=\bar{E}$时具有非常尖銳的极大值，并且仅仅在这一点的邻域內才显著地不等于零。我們来引入曲綫$W=W(E)$的“寬度”ΔE，規定它等于这样一个矩形的寬度：这个矩形的高等于函数$W(E)$在极大值处的值，而其面积等于一，即

$$W(\bar{E})\Delta E=1. \tag{7.2}$$

注意到(7.1)式，我們可以把这个定义改写成形式

$$w(\bar{E})\Delta\Gamma=1, \tag{7.3}$$

式中

$$\Delta\Gamma=\frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE}\Delta E \tag{7.4}$$

是与能量值的間隔ΔE相应的量子态的数目。关于这样定义的量$\Delta\Gamma$，可以說，它所表征的是子系統的宏观状态按其微观状态的“展开程度”。至于說到間隔ΔE，那末按数量級来說它是同子系統能

量的平均起伏一致的。

上面所作的定义可以直接轉用到經典統計学中去，只需要用經典的分布函数 ρ 来代替函数 $w(E)$，而代替 $\Delta\Gamma$ 的是由公式

$$\rho(\bar{E})\Delta p\Delta q=1 \tag{7.5}$$

所定义的相空間区域的体积。相体积 $\Delta p\Delta q$ 和 $\Delta\Gamma$ 一样，所表征的是相空間內这样一个区域的大小：該子系統几乎全部时間都是在这个区域內度过的。

从量子理論过渡到經典理論时，不难建立起 $\Delta\Gamma$ 和 $\Delta p\Delta q$ 之間的关系。从量子力学[①]中大家知道，在准經典的、即近于經典力学的情形下，在相空間的任意一个区域的体积和該区域所"占有"的量子态数目之間可以建立起确定的关系；也就是可以說，每个量子态"占有"相空間中体积为 $(2\pi\hbar)^s$ 的"元胞"（s 是系統的自由度数目）。因此显然在准經典的情形下，状态数 $\Delta\Gamma$ 可以写成形式

$$\Delta\Gamma=\frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \tag{7.6}$$

其中 s 是該子系統的自由度数目。这个公式建立了 $\Delta\Gamma$ 和 $\Delta p\Delta q$ 之間所求的对应关系。

$\Delta\Gamma$ 这个量称为子系統的宏观状态的統計权重，而它的对数

$$\sigma=\ln\Delta\Gamma \tag{7.7}$$

称为子系統的熵。在經典的情形下，熵相应地由下列表达式来定义：

$$\sigma=\ln\frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{7.8}$$

这样定义的熵就像統計权重本身一样，是一个无量綱的量。因为在任何情形下状态数 $\Delta\Gamma$ 都不会小于一，所以熵也不会是負的。熵的概念是統計力学中最重要的概念之一。

① 例如，参看本教程第三卷"量子力学"，§§ 48, 52。

必須指出：如果完全停留在經典統計学的观点上，那末就根本不能引入任何关于"微观状态的数目"的概念，并且我們就不得不直截把 $\Delta p\Delta q$ 这个量規定为統計权重。但是这个量，像相空間中的每个体积一样，具有 s 重动量和 s 重坐标的乘积的量綱，也就是作用量的 s 次幂的量綱 $[(\text{尔格}\cdot\text{秒})^s]$。假如把熵定义为 $\ln\Delta p\Delta q$，那末它就会具有作用量对数的特殊量綱。这就意味着：当作用量的单位改变时，熵就会改变一个可加性常数；如果作用量的单位改变 a 倍，那末 $\Delta p\Delta q$ 就变为 $a^s\Delta p\Delta q$，而 $\ln\Delta p\Delta q$ 就变为 $\ln\Delta p\Delta q+$ $+s\ln a$。因此在純粹的經典統計学中，熵这个量只能精确到一个可加性常数，这个常数依賴于单位的选擇。在这种情况下，只有熵差，即熵在某种过程中的改变，才是与单位选擇无关的单值的量。

与这种情况相联系的，就是在熵的經典統計学定义(7.8)中出現量子常数 h。分立的量子态的数目的概念不可避免地关联到不等于零的量子常数，只有这个概念才使我們能够引入一个无量綱的統計权重，从而把熵定义为一个完全单值的量。

我們直接用分布函数来表示熵，就可以把熵的定义写成另一种形式。根据(6.4)式，子系統的分布函数的对数具有形式

$$\ln w(E_n)=\alpha+\beta E_n.$$

由于这个式子对 E_n 是綫性的，所以

$$\ln w(\bar{E})=\alpha+\beta\bar{E}$$

这个量也可以写成平均值 $\overline{\ln w(E_n)}$。因此熵 $\sigma=\ln\Delta\Gamma=-\ln w(\bar{E})$ (根据(7.3)式)可以写成形式

$$\sigma=-\overline{\ln w(E_n)},\tag{7.9}$$

即可以把熵定义为子系統的分布函数的对数的平均值（取相反的符号）。按照平均值的意义我們有：

$$\sigma = -\sum_n w_n \ln w_n; \tag{7.10}$$

这个式子可以写成普遍的算符形式①：

$$\sigma = -\mathrm{Sp}(\hat{w} \ln \hat{w}), \tag{7.11}$$

而不依賴于选擇何种波函数系来确定統計矩陣元。

类似地，在經典統計学中，熵的定义可以写成形式

$$\sigma = -\overline{\ln[(2\pi\hbar)^s \rho]} = -\int \rho \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] dp dq. \tag{7.12}$$

現在我們回来考虑整个的閉合系統，并令 $\Delta\Gamma_1$, $\Delta\Gamma_2$, …等表示它的各个子系統的統計权重。如果每个子系統可以处于 $\Delta\Gamma_a$ 个量子态中的一个状态，那末与此相应，整个系統显然有

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \tag{7.13}$$

个不同的状态。这个量称为閉合系統的統計权重，而它的对数称为閉合系統的熵 σ。显然

$$\sigma = \sum_a \sigma_a, \tag{7.14}$$

即这样定义的熵是一个可加性的量：复合系統的熵等于它的各个部分的熵之和。

为了清楚地理解这种定义熵的方法，必須注意下述情况。处于完全統計平衡的閉合系統（它的总能量我們用 E_0 来表示）的熵，也可以直接来定义，而不必把系統划分为許多个子系統。为此我們設想：所考虑的系統实际上只是某一想像的极为巨大的系統的一个小部分（由于这个緣故，通常把这个极为巨大的系統称为"恒溫器"或"热池"）。恒溫器被假定为处于完全平衡的状态，并且使得我們的系統（現在它是恒溫器的一个不閉合的子系統）的平均能

① 按照一般法則，算符 $\ln\hat{w}$ 应当理解为这样一个算符：它的本征值等于算符 $\hat{w}$ 的本征值的对数，而它的本征函数同 $\hat{w}$ 的本征函数一致。

量正好同真正的能量值 E_0 一致。于是对我們的系統可以形式地假定一个分布函数其形式，与它的任何子系統的分布函数一样，并且可以借助于这个分布来定义它的統計权重 $\Delta\Gamma$，并由此按照那些我們曾經用于子系統的公式(7.3—12)来直接定义熵。显然，恒温器的存在絕不会影响到我們的系統中各个小部分(子系統)的統計性质，因为它們在恒溫器不存在时就早已不閉合，而是同系統中其余部分处于平衡的了。因此恒溫器的存在并不改变这些小部分的統計权重 $\Delta\Gamma_a$，因而剛才用上述方法所定义的統計权重也就同先前以乘积形式(7.13)所定义的統計权重相一致。

到現在为止，我們一直假定閉合系統是处于完全統計平衡的。現在应当把上面所作的定义推广到处于任意宏观状态（不完全平衡)的系統上去。

我們假定系統处于某种不完全的平衡状态，并且在比完全平衡的弛豫时間短得多的时間間隔 Δt 內来考虑它。这时我們必須用下列方式来定义熵。我們想像把系統划分为許多小部分，它們是这样地微小，以致它們各自的弛豫时間都比 Δt 小得多(应当記得，弛豫时間一般来讲是随着系統尺度的減小而減小的)。这些子系統可以认为在时間 Δt 內是处于各自的局部平衡状态，它們由一些确定的分布函数所描述。因此，对它們可以应用統計权重 $\Delta\Gamma_a$ 的上述定义，并且这样来計算它們的熵 σ_a。于是整个系統的統計权重 $\Delta\Gamma$ 可以定义为乘积(7.13)，相应地，它的熵 σ 定义为熵 σ_a 之和。

我們把不平衡系統的熵定义为它的各部分(滿足上述条件)的熵之和，但是必須强調指出：这样定义的熵，如果現在只借助于恒溫器的概念，而不把系統划分为許多部分，是不可能計算出来的。同时，如果每个子系統本身已經处于各自的“完全”平衡状态，那末把各子系統再进一步划分为更小的部分并不改变熵的数值，只有

在这种意义下，上述定义才是完全单值的。

特别应当注意的是时間在熵的定义中的作用。熵是一个表征物体在某个不等于零的时間間隔 Δt 内的平均性质的量。給定 Δt 后，为了确定熵 σ，我們必須想像地把物体划分为許多小部分，它們是这样微小，以致它們各自的弛豫时間都比 Δt 小得多。因为这些部分本身必須同时又是宏观的，所以很明显，对于过分短的时間間隔 Δt 而言，熵的概念就完全失去意义；特别是根本不能談到熵的瞬时值。

这样我們就給出了熵的完整的定义，現在我們来闡明这个量的最重要的性质和它的基本物理意义。为此必須用到微正則分布，按照这种分布，可以利用形式(6.6)的分布函数

$$dw=\text{常数}\,\delta(E-E_0)\cdot\prod_a d\Gamma_a$$

来描述閉合系統的統計性质。在这里 $d\Gamma_a$ 可以理解为函数 $\Gamma_a(E_a)$ 的微分，$\Gamma_a(E_a)$ 是子系統的能量值小于和等于 E_a 的量子态的数目；我們把 dw 的形式改写为

$$dw=\text{常数}\,\delta(E-E_0)\prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a}dE_a. \tag{7.15}$$

統計权重 $\Delta\Gamma_a$ 按照它的定义是子系統的平均能量 $\bar{E}_a$ 的函数；对于熵也是如此：$\sigma_a=\sigma_a(\bar{E}_a)$。現在，我們形式地把 $\Delta\Gamma_a$ 和 σ_a 考虑为眞正的能量值 E_a 的函数（这些函数也就是 $\Delta\Gamma_a$ 和 σ_a 实际上依賴于 $\bar{E}_a$ 的同样形式的函数）。于是我們可以在(7.15)中用比值 $\dfrac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a}$ 来代替微商 $\dfrac{d\Gamma_a(E_a)}{dE_a}$，其中 $\Delta\Gamma_a$ 是在上述意义下来理解的、E_a 的函数，而 ΔE_a 是相应于 $\Delta\Gamma_a$ 的能量值間隔（也是 E_a 的函数）。最后，用 $e^{\sigma_a(E_a)}$ 来代替 $\Delta\Gamma_a$，我們得到：

$$dw=\text{常数}\,\delta(E-E_0)e^{\sigma}\prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \tag{7.16}$$

式中

$$\sigma=\sum_{a}\sigma_a(E_a)$$

是整个閉合系統的熵，它应理解为系統的各个部分的实在能量值的函数。在因子 e^{σ} 的指数中是一个可加性的量，因此这个因子是能量 E_a 的急剧变化的函数。与这一函数比較起来，$\prod_a \Delta E_a$ 这个量对能量的依賴关系就完全无关重要了，因此我們可以用式子

$$dw=\text{常数}\ \delta(E-E_0)e^{\sigma}\prod_a dE_a \tag{7.17}$$

来代替(7.16)，而仍旧具有很高的精确度。

但是，被表示为正比于所有微分 dE_a 的乘积形式的 dw 不是別的，而正是所有的子系統处于給定的 E_a 到 E_a+dE_a 之間的能量間隔內的几率。因此，我們看到：这个几率被系統的熵——作为子系統能量的函数——所确定；因子 $\delta(E-E_0)$ 保证总和 $E=\Sigma E_a$ 等于系統的給定能量值 E_0。我們以后将看到，熵的这个性质是它的統計应用的基础。

我們知道：E_a 諸能量的最可几值是它們的平均值 $\bar{E}_a$。这就意味着：函数 $\sigma(E_1, E_2, \cdots)$ 应当在 $E_a=\bar{E}_a$ 时具有最大的可能值(在給定了总能量值 $\Sigma E_a=E_0$ 的条件下)。但是 $\bar{E}_a$ 正好是与系統的完全統計平衡状态相对应的諸子系統的能量值。因此，我們得出下述的重要結論：閉合系統的熵在完全統計平衡状态时具有最大的可能值(在給定了系統的能量的条件下)。

最后，我們再对任何子系統或閉合系統的熵函数 $\sigma=\sigma(E)$ 指出一个有兴趣的解釋(在后一种情形，假定系統处于完全平衡，因此它的熵可以表示为只是它的总能量的函数)。ΔE 是以一定的方式表征几率按能量的分布的寬度，統計权重 $\Delta\Gamma=e^{\sigma(E)}$ 按照它的定义就是系統在間隔 ΔE 內所包含的能級数目。以 $\Delta\Gamma$ 除 ΔE，显然

我們就得到在所考虑的系統的能譜的这个区域（在能量值E附近的区域）內相邻能級之間的平均距离。把这个距离表示为 $D(E)$，我們可以写出：

$$D(E)=\Delta E\cdot e^{-\sigma(E)}. \tag{7.18}$$

因此，函数$\sigma(E)$确定了宏观系統的能譜中能級的稠密程度。由于熵的可加性，我們可以說：宏观物体的能級間的平均距离随着它的尺度（亦即它所包含的粒子数）的增大而指数地减小。

§8. 熵增长定律

如果閉合系統并不处于統計平衡状态，那末它的宏观状态将随着时間而变化，直到系統最后达到完全平衡的状态为止。用能量在各个子系統之間的分布来表征系統的每一个宏观状态，我們就可以說：系統依次所經过的一系列状态对应于愈来愈可几的能量分布。一般来讲，几率的这种增长是极为迅速的，这是由于上节中所闡明的它的指数性质的緣故。我們已經看到：几率由表达式e^{σ}所决定，而在它的指数中是一个可加性的量——系統的熵。因此我們可以說，在非平衡的閉合系統內所发生的过程是这样进行的：系統从具有較小熵的状态連續地过渡到具有較大熵的状态，直到最后熵达到了相应于完全統計平衡状态的最大可能值时为止。

由此可見，如果閉合系統在某一时刻处于非平衡的宏观状态，那末最可几的后果是系統的熵在以后諸时刻单調地增长。这称为**熵增长定律**或“热力学第二定律”。这个定律由克劳修斯发現，而它的統計基础是由玻耳茲曼給出的。

在談到“最可几的”后果时，必須注意到：在現实中，过渡到較大熵的状态的几率，与不論熵有多少明显的减小的几率比較起来，是占如此压倒的优势，以致于后一种情形事实上从来沒有在自然界中被观察到过。如果撇开由于极为微小的起伏所引起的熵的减

小不談，那末我們就可以把熵增长定律表述如下：如果在某一时刻閉合系統的熵不是最大，那末在以后諸时刻熵不会減小——只会增加或者在极端情況下保持常数。

毫无疑問，这里所作的簡单的表述是符合現实情況的；它們被我們所有日常的观察所证实。但是当更深入地来考虑关于这些規律性的物理本质和来源的問題时，就出現了重大的困难，这些困难在一定程度內到現在还沒有解决。

首先，如果我們企图把这些表述应用到整个宇宙上去，把宇宙看作为一个单一的閉合系統，那末我們立刻会遇到理論和实驗之間的显著的矛盾。按照这些表述，宇宙应該处于完全統計平衡的状态。更精确地讲，宇宙中任何一个不論多大但是有限的区域(它的弛豫时間在任何情况下都是有限的)应該处于平衡状态。同时日常經驗使我們相信：自然界的性质与一个平衡系統的性质毫无共同之处，而且天文学数据也表明：对于我們的观测所能达到的整个巨大宇宙范圍，情況也是相同的。

似乎我們可以設法来消除这种矛盾，只要假定宇宙中我們所能观测到的部分并不是别的、而是整个平衡系統中某一大規模的起伏(所謂"起伏假設"就行了)。我們之所以能够观测到这样巨大的起伏，这一假設可以这样来解釋：这种起伏的存在乃是观测者生存的必要条件(使得有机体能够发育的条件)。但是这种論点是經不起任何批判的，这是因为，譬如說，单是一个太阳系的体积內的起伏，就必需具有大得无可比拟的几率，才能充分保证观测者生存的可能。

在批判"起伏假設"的同时，必須指出它在当时曾經起过进步的作用，玻耳兹曼曾經提出它来反对一种反科学的观点，即认为宇宙在某一时刻被"創造"出来、而現在正逐漸趋向于热平衡的观点。

宇宙的实际行为和統計学的要求之間的这种矛盾，正如理論

和做得很仔細的实驗之間的任何矛盾一样，正是表明理論对于所研究的对象——整个宇宙——完全不能适用。我們可以立刻着重指出：由于已經这样证明了理論之不能适用，所以企图从这个理論来預言宇宙未来的行为显然是毫无意义的。例如，关于宇宙在未来必然进入統計平衡状态的不管什么样的結論——所謂"热死說"，都是毫无根据的。順便說一下，这样的結論必然会从上面所提到的"起伏假設"得出来，因为任何起伏，不論它多么大，最后必然消逝，重新回到它所起源的平衡状态。

这样产生的矛盾可以在广义相对論中得到解决。这是因为：当我們考虑宇宙中的大区域时，其中所存在的引力場开始起重大的作用。大家知道，根据广义相对論，引力場不是别的，而就是用度規張量 g_{ik} 来描述的时空度規的改变。在研究物体的統計性质时，时空的度規性质在某种意义上可以看作是該物体所处的"外界条件"。但是，閉合系統在足够长的时間内必然达到平衡状态这一論断，当然只是对处于稳定外界条件下的系統而言的。一般来讲，度規張量不仅是坐标的函数，而且也是时間的函数，因此在这种情况下，"外界条件"决不再是稳定的了。同时，重要的是引力場本身不能当作閉合系統中的一部分来考虑，因为这样就会使得那些正是作为統計学基础的守恒定律（这一点我們在前面已看到）直截变成恒等式。由于这个緣故，在广义相对論中，整个宇宙不能看成是一个閉合系統，而必須看成是一个处于变化的引力場中的系統；因此应用熵增长定律不会得到关于必然达到統計平衡的結論。

因此，关于把宇宙作为整体来考虑的問題，在上面所討論的一部分中，至少把表面矛盾的物理根源弄清楚了。但是，在討論熵增长定律的基础时所引起的困难尚未完全解决。

大家知道，經典力学本身相对于时間的两个方向是完全对称的。以 $-t$ 代替 t 时，力学方程式保持不变；因此，如果这些方程

式允許某一种运动，那末它們同样也允許正好完全相反的运动，在这种运动中力学系統以完全相反的次序通过相同序列的位形。自然，这样的对称也必然会保持在以經典力学为基础的統計学中，因此，在宏观的閉合系統中只要可能有一个伴随着熵的增长的过程，那末也一定可能有一个熵減小的逆过程。但是，前面对熵增长定律所作的表述本身并不与这个对称性发生矛盾，因为其中所讲的只是一个宏观地描述的状态的最可几的結果。換句話說，如果給定了一个非平衡的宏观状态，那末熵增长定律只是断言：在滿足該宏观描述的所有微观状态中，其絕大多数在以后諸时刻都是使得熵增长的。

但是如果把注意力轉到这个問題的另一方面，矛盾——而且是非常深刻的矛盾——就发生了。在表述熵增长定律时，我們所讲的是关于在某一时刻給定的宏观状态的最可几的結果。但是这个状态本身一定是由于自然界中所发生的某种过程的結果而从另一个状态发展过来的。相对于时間的两个方向的对称，意味着：关于閉合系統在$t=t_0$时的任何任意选擇的宏观状态，不仅可以断言：它在$t>t_0$的絕大可能的后果是熵的增加，而且还可以断言它本身又絕大可能是从一个熵較大的状态发展过来的；換句話說，在我們任意选擇宏观状态的时刻$t=t_0$，作为时間函数的熵必然絕大可能有极小値存在。

但是，这样的說法当然和熵增长定律毫无共同之处，根据熵增长定律，在自然界中所有实际存在的閉合系統的熵从来不会減小（除了十分微小的起伏而外）。同时，正是熵增长定律的这种普遍表述完全为自然界中发生的一切現象所证实。必須强調指出：它和本节开始时所給出的表述絕不是等效的，这一点似乎很明白。假如要从一种表述得到另一种表述，就不得不引入观測者的概念，他在某一时刻人为地"制造"一个閉合系統，以使得关于系統以前

的行为的問題根本不存在；把物理定律同观测者的屬性这样联系起来当然是根本不能容許的而且是反科学的。

这样表述的熵增长定律究竟能否在經典力学的基础上推导出来，現在还完全不清楚。应当指出：由于經典力学的方程式相对于时間的反号是不变的，因而只能討論熵的单調变化的推导。假如要得到熵单調增长的定律，我們就不得不把将来这一时間方向确定为熵增加所进行的时間方向。这样就还要发生如何证明将来和过去的这样的定义是同它們的量子力学定义等同的的問題（詳下文）。

更自然会想到：在上述普遍表述下的熵增长定律其起源是由于量子力学效应的緣故。

大家知道，量子力学的基本方程式——薛定諤方程——本身相对于时間的反号也是对称的（在同时把波函数 Ψ 换为 Ψ^* 的条件下）。这意味着：如果在某一时刻 $t=t_1$，波函数給定为 $\Psi=\Psi(t_1)$，并且根据薛定諤方程，在另一时刻 $t=t_2$ 它应当变成等于 $\Psi(t_2)$，那末从 $\Psi(t_1)$ 到 $\Psi(t_2)$ 的过渡是可逆的；换句話說，如果在初始时刻 $t=t_1$，$\Psi=\Psi^*(t_2)$，那末在 $t=t_2$ 时将有 $\Psi=\Psi^*(t_1)$。

虽然有这种对称，但是，实际上量子力学却隐含着两个时間方向的非等同性。这种非等同性的出现是由于量子客体与足够精确地服从經典力学的系統的相互作用过程而引起的，这种过程在量子力学中是基本过程。也就是說，如果同給定的一个量子客体依次发生两个相互作用过程（我們称它們为 A 和 B），那末只有在过程 A 发生于过程 B 以前的情形下，才能够断言：过程 B 的某一結果的几率是取决于过程 A 的結果的。

因此，在量子力学中，时間的两个方向具有物理上的非等同性，因而很可能它的“宏观的”表現就是熵增长定律。但是直到現在还沒有人能够多少令人信服地探索出这一联系并证明其确实存

在。如果熵增长定律的来源确实如此的話，那末必定存在一个含有量子常数 h 的不等式，它既保证这个定律的正确性，又能在現实世界中得到满足(并且可能綽綽有余)。

概括起来，我們再次重述一下熵增长定律的普遍表述：在所有存在于自然界的閉合系統中，熵从来不会减小——它总是增加或者在极端情况下保持常数。相应于这两种可能性，通常把所有发生在宏观物体中的过程分为不可逆的和可逆的。我們把前者理解为整个閉合系統的熵随之增长的过程；按照相反次序重复的过程是不可能发生的，因为在这种情况下熵不得不变小了。如果閉合系統的熵在过程中保持常数[①]，因而过程也可以按相反的方向进行，那末这一类过程就称为可逆过程。自然，严格的可逆过程是理想的极限情形；实际上在自然界中所进行的过程只在或大或小的精确程度下才是可逆的。

① 应当着重指出：这时系統中各个部分的熵不一定也非保持常数不可。

第二章　热力学量

§9. 温度

表征物体宏观状态的物理量称为热力学量。在这些量中間有一些这样的量：它們不仅具有热力学的意义，而且也具有純粹力学的意义；例如能量和体积就是这样。但是还存在另外一种类型的量，它們只是純粹統計規律性的产物，而在应用于非宏观系統时就根本沒有意义；例如熵就是这样。

以后我們要推导出热力学量之間的一系列关系式，不論这些热力学量是屬于什么样的具体物体，这些关系式总是成立的。这些关系式称为热力学关系式。

在运用热力学量的时候通常对它們所經历的微小起伏是不感兴趣的。因此，我們也就照例完全忽略掉这些起伏，而认为热力学量只在物体的宏观状态改变时才会改变[①]。

我們来考虑彼此处于热平衡的两个物体，并且这两个物体一起組成一个閉合系統。于是，这个系統的熵 σ 具有最大的（在系統的能量給定为 E 的条件下）可能值。能量 E 是每个物体的能量 E_1 及 E_2 之和：$E=E_1+E_2$。系統的熵 σ 也是如此，并且每个物体的熵都是該物体的能量的函数：$\sigma=\sigma_1(E_1)+\sigma_2(E_2)$。因为 $E_2=$ $=E-E_1$，其中 E 是常数，所以 σ 实际上只是一个自变量的函数，因而极大値的必要条件可以写成形式

$$\frac{d\sigma}{dE_1}=\frac{d\sigma_1}{dE_1}+\frac{d\sigma_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1}=\frac{d\sigma_1}{dE_1}-\frac{d\sigma_2}{dE_2}=0,$$

由此，

---

① 热力学量的起伏将在专門讲这个問題的第十二章中进行討論。

$$\frac{d\sigma_1}{dE_1}=\frac{d\sigma_2}{dE_2}.$$

这結論不难推广到任意数目的物体彼此处于平衡的情形。

由此可見，如果系統处于热动平衡状态，那末熵对于能量的微商，就系統中所有各部分来說，都是相等的，亦即在整个系統內都是常数。物体的熵σ对于它的能量E的微商的倒数称为該物体的絕对溫度，或簡称为溫度Θ:

$$\frac{d\sigma}{dE}=\frac{1}{\Theta}. \tag{9.1}$$

因此彼此处于平衡的物体的溫度是相等的：$\Theta_1=\Theta_2$。

正如熵一样，溫度显然也是一个純粹統計性质的量，只对于宏观物体才有意义。

其次，我們来考虑一起組成一个閉合系統、但彼此并不处于平衡的两个物体。它們的溫度Θ_1和Θ_2是不同的。随着时間的推移，在这两个物体之間将建立起平衡状态，并且它們的溫度也将逐漸趋于相等。同时它們的总熵$\sigma=\sigma_1+\sigma_2$也必然会增长，即熵对于时間的微商是正的：

$$\frac{d\sigma}{dt}=\frac{d\sigma_1}{dt}+\frac{d\sigma_2}{dt}=\frac{d\sigma_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt}+\frac{d\sigma_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt}>0.$$

因为总能量守恒，所以$\frac{dE_1}{dt}+\frac{dE_2}{dt}=0$，因此

$$\frac{d\sigma}{dt}=\left(\frac{d\sigma_1}{dE_1}-\frac{d\sigma_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt}=\left(\frac{1}{\Theta_1}-\frac{1}{\Theta_2}\right)\frac{dE_1}{dt}>0.$$

設第二个物体的溫度高于第一个物体的溫度$(\Theta_2>\Theta_1)$。于是$\frac{1}{\Theta_1}-\frac{1}{\Theta_2}>0$，因而我們求得：

$$\frac{dE_1}{dt}>0$$

$\left(相应地\frac{dE_2}{dt}<0\right)$。換句話說，第二个物体的能量減小，而第一个物

体的能量增加。溫度的这一性质可以表述为：能量从溫度較高的物体轉移到溫度較低的物体。

熵σ是一个无量綱的量。因此，根据定义(9.1)，溫度Θ应当具有能量的量綱，所以可以用能量的单位来量度，例如用尔格来量度。但是实际上，通常用来量度溫度的是一种特殊的单位，这种单位称为愷耳文度，或簡称度。如果Θ代表用尔格来量度的溫度，而T代表用度来量度的同一溫度，那末它們之間存在着关系式

$$\Theta = kT, \tag{9.2}$$

式中比例系数k，即一度的尔格数，称为玻耳兹曼常数，它等于[①]

$$k = 1.380 \times 10^{-16} \text{ 尔格/度。}$$

如果用度来量度溫度T，那末为了避免在热力学关系式中出現常数k，可以很方便地在熵的定义中引入乘数k，而得出用下式来定义的量S：

$$S = k\sigma, \tag{9.3}$$

并且也称为熵。于是溫度的定义可写成形式

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{9.4}$$

§ 10. 宏观运动

物体的各个宏观部分作为整体而参与的运动称为宏观运动，以区别于分子的微观运动。現在我們来考虑在热动平衡状态下可能有怎样的宏观运动的問題。

把物体划分为很多小的(但是宏观的)部分，并設M_a，E_a和$\mathbf{P}_a$分别代表第a个部分的质量、能量和动量。每一部分的熵S_a是它的內能的函数，也就是說，是它的总能量E_a和它的宏观运动动能

---

① 为供参考起見，我們这里再給出度和电子伏特之間的换算系数：1电子伏特=11606度。

$\frac{P_a^2}{2M_a}$之差的函数[①]。因此物体的总熵可以写成形式

$$S=\sum_a S_a\left(E_a-\frac{P_a^2}{2M_a}\right). \tag{10.1}$$

我們假設物体是閉合的。于是除了物体的能量守恒而外，它的总动量和总动量矩也是守恒的:

$$\sum_a \mathbf{P}_a=\text{常数}, \qquad \sum_a [\mathbf{r}_a\mathbf{P}_a]=\text{常数} \tag{10.2}$$

($\mathbf{r}_a$ 是物体的第 a 个部分的矢徑)。在平衡状态中，物体的总熵 S，作为动量 $\mathbf{P}_a$ 的函数，在附加条件(10.2)下具有极大值。根据熟知的拉格朗日不定乘子法，令和式

$$\sum_a \{S_a+\mathbf{aP}_a+\mathbf{b}[\mathbf{r}_a\mathbf{P}_a]\} \tag{10.3}$$

(式中 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ 是恒矢量)对 $\mathbf{P}_a$ 的微商等于零，我們就求出总熵为极大值的必要条件。把 S_a 对 $\mathbf{P}_a$ 进行微分[②]，再根据溫度的定义，就給出

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a}S_a\left(E_a-\frac{P_a^2}{2M_a}\right)=-\frac{\mathbf{P}_a}{M_a}\frac{1}{T}=-\frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

$\left(\mathbf{v}_a=\frac{\mathbf{P}_a}{M_a}\text{是物体的第 } a \text{ 个部分的速度}\right)$。因此，把(10.3)对 $\mathbf{P}_a$ 进行微分，我們就求得:

$$-\frac{\mathbf{v}_a}{T}+\mathbf{a}+[\mathbf{br}_a]=0,$$

或

---

① 任何物体的熵都只是它的内能的函数。这从下面事实可直接推出：由于伽利略相对性原理，物体的量子态的数目，从而它的統計权重(其对数等于熵)，在所有的慣性参照系(包括物体在其中是靜止的参照系在内)中，都必然是相同的。

② 标量对矢量的微商应理解为这样一个矢量：其分量等于标量对于該矢量的諸分量的微商。

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + [\mathbf{\Omega} \mathbf{r}_a], \qquad (10.4)$$

式中 $\mathbf{u}=T\mathbf{a}$，$\mathbf{\Omega}=T\mathbf{b}$ 都是恒矢量。

我們所得到的这个結果具有簡单的物理意义。如果物体所有各部分的速度都由(10.4)式所确定，那末因为 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{\Omega}$ 对于所有各部分都是相同的，所以这就意味着：我們所討論的情形就是物体以恒速度 $\mathbf{u}$ 作整体的平动和以恒角速度 $\mathbf{\Omega}$ 作整体的轉动。因此我們得到一个重要的結論：在热动平衡状态中，閉合系統只可能整体地作匀速的平动和轉动；任何一种內部的宏观运动在平衡状态中都是不可能的。

以后我們通常只研究靜止的物体；相应地，能量 E 也就是物体的內能。

到现在为止，我們只利用了熵(作为动量的函数)取极大值的必要条件，而还沒有利用附加到熵的二阶微商上的充分条件。不难看出：后者引导出一个非常重要的結論：溫度只能是正的，即 $T>0$[1]。要证明这一点，甚至不必实际算出二阶微商，而只要进行以下的討論就够了。

我們来考察一个整体地靜止的閉合系統。假如溫度会是負的，那末熵就会随着它的宗量的減小而增长。由于熵有增长的趋势，物体就会有自发地瓦解为相互飞散(同时保持总动量 $\Sigma\mathbf{P}_a=0$)的各部分的趋势，以使和式(10.1)中的每一个 S_a 的宗量取尽可能小的数值。換句話說，在 $T<0$ 时，根本不可能有平衡状态的物体存在。

但是，在这里还应当指出下述情况。虽然物体的溫度或其任何一部分的溫度从来不可能是負的，但是在不完全平衡的情况下却被证明是可能的，在这种情况下与物体的一部分自由度相对应

[1] 溫度 $T=0$(絕对零度)位于摄氏溫标 $-273.16°$。

的溫度可以是負的(詳見 §70)。

§11. 絕热过程

在物体所經受的各种不同类型的外界作用中間，有一种特殊类型的作用，其作用归結为改变物体所处的外界条件。我們把外界条件广义地理解为各种不同的外場。实际上，最常遇到的外界条件就是規定物体外形的体积。在某种意义下，这种情形也可以看成是一种特殊类型的外場，因为限制着体积的器壁，就其作用而言，就相当于一个防止分子向外逸出的无限高的势壘。

如果除了外界条件的改变以外，物体不再受到其它任何作用的話，我們就說物体是热絕緣的。应当强調一下：虽然热絕緣的物体同其它任何物体并不发生直接相互作用，但是一般来讲，它当然不再是閉合的，因而它的能量可以随时間变化。

从純粹的力学观点来看，热絕緣的物体不同于閉合物体的地方在于：由于有变化着的外場存在，它的哈密頓函数(能量)是明显地依賴于时間的：$E=E(p, q, t)$。假如物体还直接同其他物体发生相互作用，那末它本身也就根本不会具有哈密頓函数，因为这时相互作用不仅依賴于該物体的分子的坐标，而且还依賴于其它物体的分子的坐标。

由这个情况可以得出这样的結論：熵增长定律不仅对于閉合系統是正确的，而且对于热絕緣的物体也是正确的。这是因为，在这里我們把外場看作是完全給定了的坐标和时間的函数，特别是忽略了这个物体对外場的反作用。換句話說，場在这里純粹是力学的客体，而不是統計学的客体，因而在这种意义下也可以說：它的熵等于零。由此也就得出了上面所作的論断。

我們假設：物体是热絕緣的，并且它所处的外界条件改变得足够緩慢。这样的过程称为絕热过程。我們来证明：在絕热过程中，

物体的熵保持不变，也就是說，过程是可逆的。

外界条件可以用一些参量来表征，这些参量都是时間的給定函数。例如，假設我們总共只有一个这种参量，我們用字母 λ 来代表它。熵对时間的微商 $\frac{dS}{dt}$ 将以某种方式依賴于 λ 对时間的变化率 $\frac{d\lambda}{dt}$。由于 $\frac{d\lambda}{dt}$ 很小，我們可以把 $\frac{dS}{dt}$ 展开成 $\frac{d\lambda}{dt}$ 的冪級数。展开式的零次項$\left(\text{不包含}\frac{d\lambda}{dt}\text{的項}\right)$是沒有的，因为处于热动平衡状态的閉合系統，其熵在恒定的外界条件下应当保持不变，所以当 $\frac{d\lambda}{dt}=0$ 时，$\frac{dS}{dt}$ 也应当等于零。但是一次項$\left(\text{与}\frac{d\lambda}{dt}\text{成正比的項}\right)$也应当等于零。事实上，一次項随着 $\frac{d\lambda}{dt}$ 的反号而反号，但是根据熵增长定律，$\frac{dS}{dt}$ 总是正的。因此，$\frac{dS}{dt}$ 的展开式将从二次項开始，即当 $\frac{d\lambda}{dt}$ 很小时，我們有：

$$\frac{dS}{dt}=A\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2,$$

由此得到

$$\frac{dS}{d\lambda}=A\frac{d\lambda}{dt}.$$

因此，当 $\frac{d\lambda}{dt}$ 趋近于零时，$\frac{dS}{d\lambda}$ 亦趋近于零，这样就証明了絕热过程的可逆性。

我們必須强調指出：虽然絕热过程是可逆的，但是决非任何可逆过程都是絕热的。过程的可逆性只要求整个閉合系統的总熵不变，而它的各个部分的熵是既可以增加，也可以减少的。但是在絕热过程的情形中，必須滿足一个更严格的条件：我們所給定的物体

虽然本身只是閉合系統的一个組成部分，但是它的熵也必須保持不变。

在上面我們把絕热过程定义为足够緩慢的过程。我們可以說得更确切些：外界条件应当如此緩慢地变化，以使得在每一时刻都可以认为物体是处于与这一时刻所具有的外界条件相对应的平衡状态中。換句話說，絕热过程应当比在該物体中建立平衡状态的过程緩慢得多[1]。

我們来推导出一个公式，它使我們只要通过純粹热力学的方法就能够把一系列平均值計算出来。为此，我們假定物体經历着一个絕热过程，并来确定物体的能量对时間的微商$\frac{dE}{dt}$。按照定义，热力学能量$E=\overline{E(p, q; \lambda)}$，其中$E(p, q; \lambda)$是物体的哈密頓函数，它以$\lambda$作为参变量。从力学中大家知道，哈密頓函数对时間的全微商就等于它对时間的偏微商[2]

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt}=\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t}.$$

在我們所給定的情形中，$E(p, q; \lambda)$ 通过 $\lambda(t)$ 而明显地依賴于时間，因此可以写成：

---

① 事实上，这个条件可能是很不严格的，也就是說，"緩慢的"絕热过程实际上可能进行得相当"迅速"。例如，当在活塞向外移动着的汽缸中的气体进行膨脹时，活塞的速度只要比气体中的声速小得多就行了，也就是說，在实际上它可能还是很大的。

在一般的物理学教程中，絕热膨脹(或压縮)通常被定义为"非常迅速的"。这时候，我們所注意的是問題的另一方面——要求过程进行得如此迅速，以使得物体来不及同周圍环境进行热交換。由此可見，这时候所注意的是能够实际保证物体的热絕緣性的条件，而应当比建立平衡状态的过程緩慢得多这一条件則默认为已經滿足了。

② 事实上我們有：

$$\frac{dE}{dt}=\frac{\partial E}{\partial t}+\sum_i\left(\frac{\partial E}{\partial p_i}\dot{p}_i+\frac{\partial E}{\partial q_i}\dot{q}_i\right),$$

但是由于哈密頓方程 $\dot{p}_i=-\frac{\partial E}{\partial q_i}$，$\dot{q}_i=\frac{\partial E}{\partial p_i}$，因而累加号后面的各項都相互抵消了。

$$\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt}=\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}\frac{d\lambda}{dt}.$$

因为按照統計分布求平均值的运算过程和对时間求微商的运算过程显然可以按照任意的次序来进行，所以我們有：

$$\frac{dE}{dt}=\overline{\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt}}=\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}}\frac{d\lambda}{dt} \tag{11.1}$$

（微商$\frac{d\lambda}{dt}$是給定的时間函数，因而可以从平均号下提出来）。

重要的是：由于过程是絕热的，所以在(11.1)中微商$\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}$的平均值可以理解为按某种統計分布的平均，这統計分布与在参量λ的給定值下的平衡状态相对应，也就是說，与在該时刻所具有的外界条件下的平衡状态相对应。

把热力学量E看作是物体的熵S和外参量λ的函数，就可以把微商$\frac{dE}{dt}$写成另一种形式。因为在絕热过程中熵S保持不变，所以我們有：

$$\frac{dE}{dt}=\left(\frac{\partial E}{\partial\lambda}\right)_S\frac{d\lambda}{dt}, \tag{11.2}$$

式中括号下的字母表明微商是在恒定的S下来取的。

把(11.1)同(11.2)比較，我們得到：

$$\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}}=\left(\frac{\partial E}{\partial\lambda}\right)_S. \tag{11.3}$$

这就是所求的公式。这个公式使我們能够用热力学的方法来計算形式为$\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}$的量的（按照平衡的統計分布的）平均值。这种类型的量在研究宏观物体的性质时常常会遇到，因此(11.3)式在統計学中起着非常重要的作用。計算作用于物体上的各种力（这时作为参量λ的是物体某一部分的坐标，参閱下面討論压强的一

节)，計算物体的磁矩或电矩(这时作为參量λ的是磁場强度或电場强度)等等，都是屬于这一类的。

我們在这里对于經典力学的情形所进行的全部討論，也完全可以应用到量子理論中去，只需要在所有的地方都用哈密頓算符 $\hat{H}$ 去代替能量 $E(p, q; \lambda)$ 就行了。这时公式(11.3)写成

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}=\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \tag{11.4}$$

的形式，其中横綫代表完全的統計平均，其中自动地包括了量子力学的平均。

§12. 压强

物体能量 E 是一个可加性的热力学量：物体的能量等于它的各个(宏观的)部分的能量之和[①]。另一个基本的热力学量——熵——也具有同样的性质。

能量和熵的可加性导致了下述的非常重要的結果。如果物体处于热平衡状态，那末可以断言：物体的熵在給定的能量值下(或者物体的能量在給定的熵值下)只依賴于物体的体积，而不依賴于它的形状[②]。事实上，物体形状的改变，可以认为是把它的各个部分的位置重新排列一下，熵和能量都是可加性的量，所以它們不发生变化。当然，这时候假定物体沒有处于外力場中，因此物体各个

① 其所以如此是由于我們忽略了这些部分之間的相互作用能的緣故；如果我們正是要考虑由于不同物体間存在着分界面而引起的那些現象(这些現象在第十五章中研究)，那末就不能这样做了。

② 必須說明：这个論断事实上只适用于液体和气体，而不适用于固体。改变固体的形状(使固体变形)要求耗費一定的功，也就是說，这时候物体的能量是要改变的。这种情况是因为：固体的形变状态，严格地，是不完全的热动平衡状态(但是为了建立完全平衡所需要的弛豫时間是如此之大，以致于在很多方面，形变固体的行为都像在平衡状态一样)。

部分在空間的位移才不致于引起它們的能量发生变化。

由此可见，处于平衡中的静止物体，其宏观状态总共只要用两个量(例如用体积和能量)就完全决定。所有其它的热力学量都可以表示为这两个量的函数。当然，由于各个热力学量之間存在着这种相互依賴关系，所以其它任何一对热力学量也都可以用来作为自变量。

現在我們来求物体作用到它本身体积的边界上的力。根据力学中熟知的公式，作用到某个表面积元 ds 上的力等于

$$\mathbf{F}=-\frac{\partial E(p,q;\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

式中 $E(p,q;\mathbf{r})$ 是物体的能量，它是物体中各个粒子的坐标和动量的函数，同时也是該表面积元的矢徑的函数，表面积元的矢徑在現在的情况下起着外参量的作用。把这个等式取平均值，并利用公式(11.3)，我們得到：

$$\overline{\mathbf{F}}=-\overline{\frac{\partial E(p,q;\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}}=-\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \mathbf{r}}\right)_S=-\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_S\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}},$$

式中 V 为体积。因为体积的改变等于 $ds\,d\mathbf{r}$，其中 ds 是表面积元，所以 $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}=ds$，因而

$$\overline{\mathbf{F}}=-\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_S ds.$$

由此可以看出：作用到表面积元上的平均力，是沿着这个表面积元的法綫方向并正比于它的面积的(巴斯噶定律)。作用到单位面积表面上的力，其絕对值等于

$$P=-\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_S. \tag{12.1}$$

这个量称为压强。

当用(9.1)式来定义温度时，实质上是对不与其它任何物体直

接接触的物体而言的，特别是对不被任何外界媒质所包圍的物体而言的。在这种条件下，不必确定过程的特征，就可以討論物体的能量和熵的变化。而在物体处于外界媒质中(或被容器壁所包圍)的普遍情形下，就应当把(9.1)式規定得更确切些。事实上，如果在变化的进程中，我們所給定的物体的体积发生变化，那末这就不可避免地会影响到同它相互接触的諸物体的状态，因而为了定义溫度，我們就不得不同时考慮所有这些同它相互接触的物体(例如，把物体同包含它的容器一起来考慮)。而如果我們希望单单只用我們所給定的物体的热力学量来定义溫度，那末显然，我們必須认为这个物体的体积沒有改变。換句話說，溫度被定义为：在恒定体积下取物体的能量对其熵的微商

$$T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \tag{12.2}$$

等式(12.1—2)可以合并写成以下的微分关系式：

$$dE=TdS-PdV. \tag{12.3}$$

它称为热力学恒等式，是热力学中最重要的关系式之一。

彼此处于平衡的物体，其压强是彼此相等的。这个結論直接从以下的事实导出：任何情况下的热平衡都以先存在力学平衡为前提；換句話說，这些物体中任何两个物体的相互作用力(遍及它們的接触表面)应該相互抵消，也就是說，其絕对值相等而方向相反。

平衡时压强必須相等的条件也可以从熵是极大值的条件推导出来，就像我們在 §9 中证明溫度必須相等的条件那样。为此，我們来考察处于平衡状态的閉合系統的两个相互接触的部分。熵为极大值的必要条件之一是：熵必須相对于这两部分的体积 V_1 和 V_2 的变化为极大值，同时其他部分的状态保持不变；例如，后者也包含着 V_1+V_2 之和保持不变的意思。如果 S_1 和 S_2 表示这两部

分的熵，那末我們有：

$$\frac{\partial S}{\partial V_1}=\frac{\partial S_1}{\partial V_1}+\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1}=\frac{\partial S_1}{\partial V_1}-\frac{\partial S_2}{\partial V_2}=0.$$

把热力学恒等式(12.3)改写成形式

$$dS=\frac{1}{T}dE+\frac{P}{T}dV,$$

由此可以看出：$\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{P}{T}$，于是我們就求出$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$。因为平衡时温度 T_1 和 T_2 相同，所以我們由此得出所求的压强相等的关系式：$P_1=P_2$。

必须注意：在建立热平衡的过程中，压强达到相等(即力学平衡)远比温度达到相等要建立得快得多，因此常常会遇到这样的情况：在整个物体的压强已經是常数而温度还不是常数。这是因为：引起压强不恒定的原因是由于有一些未抵消的力存在，这些力引起宏观运动的出現，它促使压强趋于相等的过程远比促使温度趋于相等的过程进行得快得多，因为温度趋于相等的过程是与宏观运动无关的。

很容易看出：在任何平衡状态中，物体的压强必然是正的。事实上，当 $P>0$ 时我們有$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E>0$，因而物体的熵只可能在物体膨胀时增加，但是这受到它周圍物体的阻止。反之，当 $P<0$ 时，就会有$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E<0$，因而物体就会有自发地收縮的趋向，因为这样才会伴随着熵的增长。

但是，温度大于零的要求和压强大于零的要求之間有本质的区别。具有负温度的物体是完全不稳定的，因而根本不可能存在于自然界中。而具有负压强的(不平衡的)状态在自然界中是可以实現的，虽然具有一定限度的稳定性。这是因为：物体自发地收縮就是它“脱离开”容器壁，或者是在物体内部形成空腔，也就是說物

体形成了新的表面；这种情况就导致了在所謂亚稳状态中存在負压强的可能性①。

§13. 功和热量

作用于物体的外力可以对物体作功，按一般的力学規則，功被定义为：这些力与它們所引起的位移的乘积。这个功可以用来使物体进入宏观运动的状态（一般是用来改变它的动能），或者使物体在外場中位移（例如在重力場中将物体升高）。但是我們最感兴趣的情形是：由于对物体作功的結果，使物体的体积发生变化（即外力是对物体进行压縮，物体作为一个整体仍然保持不动）。

习慣上我們以后总是认为外力对物体所作的功 R 是正的。負功 $R<0$ 相应地表示：我們所給定的物体本身（例如当物体膨脹时）对某些外界客体所作的功（等于 $|R|$）。

作用到物体表面单位面积上的力是压强，而表面面积元和它的位移的乘积就是該面积元移动时所描出的体积，注意到这两点，我們就求得：物体体积改变时对物体所作的功（在单位时間內）是

$$\frac{dR}{dt}=-P\frac{dV}{dt} \tag{13.1}$$

（在压縮物体时 $\frac{dV}{dt}<0$，則 $\frac{dR}{dt}>0$）。这个公式既适用于可逆过程，也适用于不可逆过程；此时只要求遵守一个条件——在整个过程的进行中，物体必須处于力学平衡状态，也就是說，在每一时刻，压强在整个物体內必須是常数。

如果物体是热絕緣的，那末它的能量的改变全部是由于对它所作的功所引起的。但在非热絕緣物体的普遍情况下，除了功以外，物体还通过同它相互接触的其它物体直接傳递的方式获得能

① 关于亚稳状态的定义，参看§21；关于負压强，参看§79。

量(或給予能量)。能量改变的这一部分称为物体所获得(或給出)的热量 Q。由此可見,物体能量的改变(在单位时間内)可以写成

$$\frac{dE}{dt}=\frac{dR}{dt}+\frac{dQ}{dt}. \tag{13.2}$$

与功的情形相似,习慣上我們认为物体从外源所获得的热量是正的。

(13.2)中的能量 E,一般說来,应当理解为物体的总能量,包括宏观运动的动能在內。但是我們通常所考慮的,只是改变靜止物体体积的功;在这种情况下,能量就归結为物体的內能了。

在功由(13.1)式所定义的条件下,对于热量我們有:

$$\frac{dQ}{dt}=\frac{dE}{dt}+P\frac{dV}{dt}. \tag{13.3}$$

我們假定:在整个过程的进行中,可以认为物体在每一时刻都处于热平衡状态,并且这个热平衡状态就对应于物体的能量和体积在这一瞬时的值。(应当指出:这并不表示过程一定是可逆的,因为物体可能并不和周圍的物体处于平衡状态。)于是根据热力学恒等式(12.3)[①],我們可以写出:

$$\frac{dE}{dt}=T\frac{dS}{dt}-P\frac{dV}{dt}.$$

与(13.3)比較,我們求出热量为:

$$\frac{dQ}{dt}=T\frac{dS}{dt}. \tag{13.4}$$

当物体的状态作无限小的改变时,它所获得的功 dR 和热量 dQ 都并不是什么量的全微分[②]。只有 $dQ+dR$ 之和,即能量的改变 dE 才是全微分。因此只可以說物体在給定状态下的能量 E,而絕不能說,例如,物体在給定状态下所具有的热量。換句話說,絕不

① 热力学恒等式所确定的是函数 $E(S,V)$——物体在平衡状态的能量——的微分。

② 在这种意义下,符号 dR 和 dQ 是不完全正确的,因此我們要避免使用它們。

能把物体的能量划分为热能和机械能。这种划分只有在討論能量的变化时才是可能的。物体从一个状态过渡到另一个状态时，能量的改变可以划分为物体所获得（或給出）的热量和对它所作(或它对其它物体所作)的功。这种划分并不由物体的初态和末态所单值地决定，而是依賴于过程本身的特征。換句話說，功和热量是物体所經历的过程的函数，而不单是物体的初态和末态的函数。当物体經历一个循环过程、即从某一状态开始而又以同一状态告終时，这一点表現得特别明显。事实上，在这一过程中能量的改变等于零，而同时物体却可以获得(或給出)一定的热量(或功)。用数学的方法来表示就是：全微分 dE 沿閉合迴綫的积分等于零，而 dQ 和 dR 并不是全微分，所以它們的积分不等于零。

物体在升高单位溫度(例如說升高一度)时所吸收的热量称为比热。显然，物体的比热依賴于在什么条件下对它进行加热的。通常区分为恒定体积下的比热 C_v 和恒定压强下的比热 C_p。显然，

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{13.5}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{13.6}$$

現在我們来討論热量的公式(13.4)不能适用、但是可以对这个量建立某个不等式的情形。存在着这样一些过程：在这些过程中，尽管溫度(和压强)在整个物体內都是常数，但是物体并不处于热平衡状态。例如，在彼此相互反应的物质的均匀混合物中所产生的化学反应就是这样。由于物体本身中存在着不可逆过程(化学反应)，物体的熵的增长也就不依賴于它所获得的热量，因此可以断言：成立不等式

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt}. \tag{13.7}$$

有一种不可逆过程，其結果是物体从一个平衡状态过渡到另

一个与初态很相近的平衡状态，但是在过程的进行中物体却并不处于平衡状态①，在这种情况下可以写出另一个类似的不等式。这时，物体在过程进行中所获得的热量 δQ 和物体的熵的改变 δS 之間存在着不等式

$$\delta Q < T\delta S. \tag{13.8}$$

§14. 焓

如果在过程中物体的体积保持恒定，则 $dQ=dE$，也就是說，物体所获得的热量等于物体的能量的改变。如果过程是在恒定压强下进行的，那末热量可以写成如下形式

$$dQ=d(E+PV)=dW, \tag{14.1}$$

它是某个量

$$W=E+PV \tag{14.2}$$

的微分，这个量称为物体的焓②。因此，在恒定压强下所进行的过程中，焓的变化就等于該物体所获得的热量。

焓的全微分等于什么是很容易求出来的。把 $dE=TdS-PdV$ 代入 $dW=dE+PdV+VdP$，我們求得：

$$dW=TdS+VdP. \tag{14.3}$$

由此引出

$$T=\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V=\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S. \tag{14.4}$$

如果物体是热絕緣的（应当記得，这絕不表示物体是閉合的），则 $dQ=0$，而从(14.1)得出結論：对于热絕緣物体在恒定压强下所經历的过程来說，

$$W=\text{常数}, \tag{14.5}$$

---

① 压强改变不大的所謂焦耳-湯姆孙过程（参看§18）就是一个例子。

② 它也称为热函数或者热含量。

即它的焓是守恒的。

根据恒等式 $dE=TdS-PdV$, 可以把比热 C_v 写成如下形式

$$C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{14.6}$$

类似地，对于比热 C_p, 我們有：

$$C_p=\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P. \tag{14.7}$$

因此，我們看到：在恒定压强下焓所具有的性质，类似于在恒定体积下能量所具有的性质。

§15. 自由能和热力势

当物体的状态有一无限小的可逆的等温变化时，对物体所作的功可以写成某个量的微分形式

$$dR=dE-dQ=dE-TdS=d(E-TS)$$

或

$$dR=dF, \tag{15.1}$$

其中

$$F=E-TS \tag{15.2}$$

是物体状态的一个新的函数，称为自由能。因此，在可逆的等温过程中，对物体所作的功等于它的自由能的改变。

我們来求自由能的热力学恒等式。以 $dE=TdS-PdV$ 代入 $dF=dE-TdS-SdT$, 我們得到：

$$dF=-SdT-PdV. \tag{15.3}$$

由此可得以下两个很明显的等式：

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\qquad P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{15.4}$$

利用关系式 $E=F+TS$, 可以用自由能把能量表示成

$$E=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V \tag{15.5}$$

的形式。

公式(12.1—2; 14.4; 15.4)表明：知道了E, W或F这些量中的任何一个(作为两个相应的自变量的函数)，并作出它的偏微商，就可以确定所有其余的热力学量。由于这个原因，E, W, F这三个量有时称为热力势(与力学势类似)或热力学特征函数：能量E是相对于变量S, V的势，焓W是相对于变量S, P的势，自由能F是相对于变量V, T的势。

我們还缺少相对于变量P, T的热力势。为了得到这个势，我們把$PdV=d(PV)-VdP$代入(15.3)式，并将$d(PV)$移項到等式的左边，就得到：

$$d\Phi=-SdT+VdP, \tag{15.6}$$

式中引入了一个新量

$$\Phi=E-TS+PV=F+PV=W-TS, \tag{15.7}$$

称为热力势(狭义的)或吉布斯自由能。

从(15.6)式，我們有两个很明显的等式

$$S=-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P, \qquad V=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{15.8}$$

就像用F来表示E一样，也可以用Φ来表示焓：

$$W=\Phi-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \tag{15.9}$$

如果除了体积以外，还有其它的参量λ_i来确定系統的状态，那末在热力学恒等式中必須附加上正比于微分$d\lambda_i$的諸項：

$$dE=TdS-PdV+\sum_i\Lambda_i d\lambda_i, \tag{15.10}$$

式中Λ_i是物体状态的某种函数。因为在变换到有关其它几个势的恒等式时，并不牵涉到变量λ_i，所以显然这些項也应該附加到有关F, Φ, W的热力学恒等式中去：

$$dF=-SdT-PdV+\sum_i\Lambda_i d\lambda_i,$$

余类推。因此 Λ_i 这些量可以由任何一个势对 λ_i 进行微分来求得(这时必須記得，在微分时有哪些其它的变量应看作为常数)。同时注意到公式(11.3)，就可以写出类似的关系式

$$\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}}=\left(\frac{\partial F}{\partial\lambda}\right)_{T,V}, \tag{15.11}$$

这个式子把物体的哈密頓函数相对于某一參量的微商的平均值利用自由能相对于同一參量的微商表示出来(类似地，也可以用 Φ 或 W 的微商表示出来)。

值得指出的是下述情况。如果 λ_i 这些參量的值改变不大，那末 E, F, W, Φ 这些量也发生不大的改变。如果这些量中的每一个量都是在相应的一对变量保持常数的条件下来考虑的，那末显然，这些量的改变是彼此相等的：

$$(\delta E)_{S,V}=(\delta F)_{T,V}=(\delta W)_{S,P}=(\delta\Phi)_{T,P}. \tag{15.12}$$

自由能和热力势具有非常重要的性质；利用这种性质，能够在各种不同的不可逆过程中确定它們的变化进行的方向。我們从不等式(13.7)出发；把(13.3)的 $\frac{dQ}{dt}$ 代入該式，我們得到：

$$\frac{dE}{dt}+P\frac{dV}{dt}<T\frac{dS}{dt}. \tag{15.13}$$

我們假定：过程是在恒定溫度和恒定体积($T=$常数，$V=$常数)下进行的。于是这个不等式可以写成如下形式

$$\frac{d(E-TS)}{dt}=\frac{dF}{dt}<0. \tag{15.14}$$

由此可見，在恒定溫度和恒定体积下所进行的不可逆过程，伴随着物体自由能的减少。

类似地，在 $P=$常数，$T=$常数时，不等式(15.13)所取的形式为

$$\frac{d\Phi}{dt}<0, \tag{15.15}$$

也就是說，在恒定溫度和恒定压强下所进行的不可逆过程，伴随着热力势的减少①。

相应地，在热平衡状态下，物体的自由能和热力势都是极小——前者是相对于状态在恒定的T和V下的所有变化而言的，后者是相对于状态在恒定的T和P下的所有变化而言的。

习 題

已知物体自由能的表达式，怎样可以計算出物体的粒子的平均动能？

解 哈密頓函数（在量子的情形下，为哈密頓算符）可以写成$E(p,q)=$ $=U(q)+K(p)$的形式，其中$U(q)$是物体粒子間的相互作用势能，$K(p)$是物体粒子的动能。后者是动量的二次函数，并且反比于粒子的质量m（对于由相同粒子所构成的物体而言）。因此把m看作参量，可以写出

$$\frac{\partial E(p,q;m)}{\partial m}=-\frac{1}{m}K(p).$$

因此，应用公式(15.11)，我們就求出平均动能$K=\overline{K(p)}$为：

$$K=-m\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{T,V}.$$

§16. 热力学量的微商之間的关系式

T, V 和 T, P是在实际中最常用并且最方便的两对热力学变量。因此就常常有必要把热力学量彼此間的各种微商变换到其它的因变量和自变量。

如果利用V和T作为自变量，那末变换的結果可以用压强P和比热C_v(作为V和T的函数)很方便地表示出来。把压强、体积和溫度联系起来的方程式，称为物体的物态方程。因此，在这里所說的公式应当使我們能够利用物态方程和比热C_v来計算出热力

① 应当提醒一下：在这两种情况下所討論的都是物体并非处于平衡状态的过程（例如，化学反应），因此，它的状态不是单值地决定于溫度和体积（或压强）。

学量的各种微商。

类似地，在选擇 P 和 T 作为自变量时，变换的結果应該用 V 和 C_p（作为 P 和 T 的函数）表示出来。

同时必須注意到：C_v 对 V 的依賴关系或 C_p 对 P（而不是对溫度）的依賴关系本身就可以用物态方程来确定。因为，不难看出：可以把微商 $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ 变换到一种用函数 $P(V, T)$ 来确定的形式。利用 $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$，我們有：

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T=T\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial T}=-T\frac{\partial^3 F}{\partial V\partial T^2}=-T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

而因为 $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-P$，我們就得到了所求的公式

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \tag{16.1}$$

用类似的方法，我們可以求得公式

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{16.2}$$

（变换时必須用到公式(15.8)）。

現在我們来指出：最常遇到的几个热力学微商可以怎样来变换。

下列几个公式是热力学恒等式的直接結果，借助于它們可以根据物态方程把熵对体积或压强的微商求出来。

这些公式是：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

或

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.3}$$

类似地有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P=-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

或

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16.4}$$

根据热力学恒等式 $dE=TdS-PdV$ 計算出微商$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-P,$$

把(16.3)代入，得:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P. \tag{16.5}$$

用类似的方式可以求出下列公式:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{16.6}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{16.7}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P=C_p-P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V=C_v+V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.8}$$

最后，我們指出：在以 T, P 作为自变量时，如何从比热 C_p 和物态方程来計算比热 C_v。由于 $C_v=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$，所以这里所要討論的是：如何将微商$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$变换到其它自变量的問題。进行这种

类型的变换最簡单的方法是利用雅可俾式[1]。

我們写出：

$$C_v=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}=T\frac{\dfrac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)}}{\dfrac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}}=$$

$$=T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T-\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T}=$$

$$=C_p-T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

把(16.4)式代入上式，我們就得到了所求的公式

$$C_p-C_v=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\bigg/\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{16.9}$$

类似地，把 $C_p=T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ 变换到以 T, V 作为自变量时，可以

---

[1] 行列式

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\begin{vmatrix}\dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y}\\ \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y}\end{vmatrix} \tag{I}$$

称为雅可俾式。它具有下列很显然的性质：

$$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}=-\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}, \tag{II}$$

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)}=\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y. \tag{III}$$

更进一步的关系式有：

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}\cdot\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)}, \tag{IV}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial\left(\dfrac{du}{dt},v\right)}{\partial(x,y)}+\frac{\partial\left(u,\dfrac{dv}{dt}\right)}{\partial(x,y)}. \tag{V}$$

得到公式

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{16.10}$$

微商$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$总是负的——当物体等温膨脹时，它的压强总是下降的(在§21中，将严格地证明这一情况)。因此由公式(16.10)得出結論：对于所有的物体来讲，

$$C_p > C_v. \tag{16.11}$$

当物体絕热膨脹(或压縮)时，它的熵保持不变。因此在絕热过程中，物体的溫度、体积和压强之間的关系，由在恒定熵之下所取的各种微商来确定。我們来推导能够用物体的物态方程和比热来計算这些微商的公式。

当以V, T为自变量时，我們求出溫度对体积的微商为：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(V,T)}}{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

将(16.3)式代入，得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.12}$$

类似地我們求出公式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16.13}$$

从这两个公式可以看出：如果热膨脹系数$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$是正(負)的那末在絕热膨脹时，物体的溫度下降(增长)①。

其次，我們来計算物体的絕热压縮率$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$。我們写出：

① 在§21中将严格证明C_v总是>0，从而C_p也总是>0。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S=\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)}=\frac{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}\dfrac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}}=\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

或

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S=\frac{C_v}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{16.14}$$

由于不等式 $C_p>C_v$，由此得出結論：絕热压縮率按絕对值来讲总是小于等溫压縮率的。

利用公式(16.9—10)，可以从(16.14)得出关系式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{16.15}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T-\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{16.16}$$

§17. 热力学温标

現在我們来指出：怎样可以(至少在原則上)构成一个热力学溫标，要做到这一点可以利用任意的物体，并且它的物态方程是預先不知道的。換句話說，問題是要借助于这个物体来建立絕对溫标 T 和某种由任意刻度的“溫度計”来定义的純粹經驗的溫标 τ 之間的依賴关系 $T=T(\tau)$。

为此，我們从下列关系式(所有的量都是屬于該物体的)出发：

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(我們利用了(16.4))。由于 τ 和 T 彼此是单值地联系着的，所以写成在恒定 T 下的微商和写成在恒定 τ 下的微商是沒有区別的。我們把微商 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 改写成形式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P\frac{d\tau}{dT}.$$

于是我們有:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau=-T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P\frac{d\tau}{dT},$$

或

$$\frac{d\ln T}{d\tau}=-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \tag{17.1}$$

在等式右边的两个量作为經驗溫度 τ 的函数都可以直接被測量出来: $\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau$ 可以用等溫膨脹时为了使物体的溫度保持恒定所必須傳給它的热量来确定,而微商$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P$可以用等压加热时物体体积的改变来确定。由此可見,公式(17.1)解决了所提出的問題,使我們能够确定所求的依賴关系 $T=T(\tau)$。

同时必須注意: 由(17.1)式的积分来确定 $\ln T$ 只能精确到一个任意附加常数的程度。由此可見溫度 T 本身的确定也只能精确到一个任意常数因子的程度。显然,这也是理所当然的——絕对溫度的量度单位可以任意选擇,这就相当于在依賴关系 $T=T(\tau)$ 中存在着一个任意的因子。

§18. 焦耳-湯姆孙过程

我們来考察这样一种过程,在压强 P_1 下的气体(或液体)稳定地迁移到压强为 $P_2(P_2<P_1)$ 的容器中去。过程的稳定性意味着:在整个过程中,压强 P_1 和 P_2 是保持恒定不变的。这种过程可以示意地表示为气体通过多孔的壁(图 1 的 a),而在壁的两边的压强是靠一个向內移动和一个向外移动的活塞来保持恒定的。如果

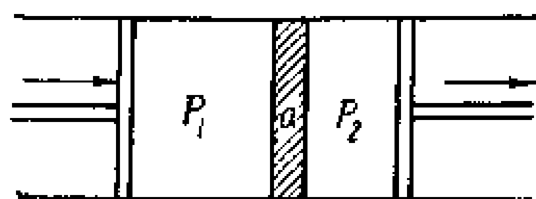


图 1

壁上的孔充分地小，则气体宏观流速可以认为是等于零。我們还假定：气体与外面的媒质是热絕緣的。

上面所描述的这种过程称为焦耳-湯姆孙过程。应当着重指出：这个过程是不可逆的，显然这是由于存在着具有小孔的壁的緣故：它产生很大的摩擦，把气体的速度消耗掉。

設有在压强 P_1 下充滿体积 V_1 的一定量气体，絕热地迁移到体积 V_2 中去，并且压强变为 P_2。为了使气体从体积 V_1 中排出来，必須对它作功，这个功等于P_1V_1；为了把这部分气体在压强P_2下塡充到体积 V_2 中去，还必須作功，这个功等于 P_2V_2；P_1V_1减去 P_2V_2 就等于气体能量的改变 E_2-E_1。因此，我們有：$E_2-E_1=P_1V_1-P_2V_2$，亦即，

$$E_1+P_1V_1=E_2+P_2V_2,$$

或

$$W_1=W_2. \tag{18.1}$$

由此可见，在焦耳-湯姆孙过程中，气体的焓是守恒的。

在压强的微小改变下，由于焦耳-湯姆孙过程所引起的温度改变由在恒定焓下所取的微商$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W$来决定。我們来变换这个微商，使得自变量变为 P,T。我們有：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{\partial(T,W)}{\partial(P,W)}=\frac{\dfrac{\partial(T,W)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(P,W)}{\partial(P,T)}}=-\frac{\left(\dfrac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial W}{\partial T}\right)_P},$$

由此再借助于公式(14.7)和(16.7)，我們得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]. \tag{18.2}$$

熵的改变决定于微商$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W$。把恒等式 $dW=TdS+VdP$ 写成 $dS=\frac{dW}{T}-\frac{V}{T}dP$的形式，我們就有：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T}. \tag{18.3}$$

这个量总是負的，这是理所当然的：因为气体經过不可逆的焦耳-湯姆孙过程而迁移到較低的压强下时伴随着熵的增加。

我們来討論一下下述的过程：起初处于两个联通的容器之一中的气体膨脹到第二个容器中去；这个过程当然是不稳定的，并且两个容器中的压强都要发生变化，直到彼此相等为止。当气体这样膨脹到眞空中去时，它的能量E是守恒的。如果由于膨脹的結果，总体积只有不大的改变，那末溫度的改变由微商$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$所决定。把这个微商变换到以$V$, T为自变量，我們就得到公式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_v}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{18.4}$$

对于熵的改变我們有：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \tag{18.5}$$

这是理所当然的：因为当气体膨脹时，亦即V增加时，熵是增长的。

§ 19. 极大功

現在我們来考虑由几个彼此不处于热平衡的物体所組成的絕热系統。在建立平衡的过程中，系統可以（对某个外界客体）作功。但是，向平衡状态的过渡可以通过各种不同的方式来完成，因而其最終的平衡状态自然也将是不同的；例如，它的能量和熵将会是不同的。

根据这一点，从不平衡的系統所可能获得的总功将依賴于建立平衡的途徑，因而可以提出这样的問題：向平衡状态的过渡应該如何进行才能使系統产生尽可能大的功。同时，我們感兴趣的

只是那些由于系統的不平衡性所产生的功；这就是說：我們应当不考虑那些由于系統的一般膨脹所可能产生的功，——这样的功只要系統本身处于平衡状态就也可以产生。根据这一点，我們将假定系統的总体积是保持不变的。

設系統的初始能量为 E_0，而在平衡状态的能量作为系統在該状态的熵的函数为 $E(S)$。由于系統是热絕緣的，它所产生的功就簡单地等于它的能量的改变：

$$|R|=E_0-E(S)$$

(我們写为 $|R|$，是因为根据我們所作的規定，如果功是由系統本身所产生的，那末 R 就 <0)。

把 $|R|$ 对終态的熵 S 进行微分，我們有：

$$\frac{\partial|R|}{\partial S}=-\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V=-T,$$

式中 T 代表終态的溫度。我們看到：这个微商是負的，即 $|R|$ 随着 S 的增加而减小。但是热絕緣系統的熵不可能降低。因此，只要 S 在整个过程的进行中保持不变，就达到了最大可能的 $|R|$。

因此，我們得出結論：当系統的熵保持不变时，亦即按可逆方式向平衡状态过渡时，系統所作的功为极大。

設有两个具有不同溫度 T_1 和 T_2 的物体，我們来确定当它們之間有小量的能量交換时所可能产生的极大功；假設 $T_2>T_1$。首先我們要着重指出：假如能量的轉移是在两个物体相互接触时直接进行的，那末根本什么功也不能产生。这时过程将是不可逆的(两个物体的熵将增加 $\delta E\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$，其中 δE 是轉移的能量)。

因此，为了实現能量的可逆轉移而相应地得到极大功，还必須把一个完成某个一定的可逆循环过程的輔助物体(“工作物体”)引入到系統中来。这个过程必須这样来进行，以使得物体之間要直接进行能量交換时是处于相同的溫度。也就是說，我們在溫度 T_2 下

把工作物体同溫度为 T_2 的物体相接触，并从后者等溫地获得一定的能量。然后，它絕热地冷却到溫度 T_1，并在此溫度下把能量給予溫度为 T_1 的物体，最后，絕热地回复到初态。在与这些过程相联系的膨胀过程中，工作物体对外界客体作功。以上所描述的循环过程称为卡諾循环。

在着手計算这样所获得的极大功时，应当注意到：工作物体在这里可以不予考慮，因为过程的結果仍旧是使它回复到初态。設較热的第二个物体失去能量 $-\delta E_2=-T_2\delta S_2$，而同时第一个物体获得能量 $\delta E_1=T_1\delta S_1$。由于过程是可逆的，两个物体的熵之和保持不变；即 $\delta S_1=-\delta S_2$。所作的功等于两个物体总能量的减少，即

$$|\delta R|_{\max}=-\delta E_1-\delta E_2=-T_1\delta S_1-T_2\delta S_2=-(T_2-T_1)\delta S_2,$$

或

$$|\delta R|_{\max}=\frac{T_2-T_1}{T_2}|\delta E_2|. \tag{19.1}$$

所作的功与所耗費的能量之比称为效率 η。按照(19.1)式，当能量从較热的物体轉移到較冷的物体时，极大的效率等于

$$\eta_{\max}=\frac{T_2-T_1}{T_2}. \tag{19.2}$$

一个更方便的量称为利用系数 n，它被定义为所作的功与在給定条件下所可能获得的极大功之比。显然，

$$n=\frac{\eta}{\eta_{\max}}. \tag{19.3}$$

§20. 处于外界媒质中的物体所作的极大功

現在我們要在另一种提法下来考慮极大功的問題。設物体处于外界媒質中，而且媒質的溫度 T_0 和压强 P_0 不同于物体的溫度 T 和压强 P。物体可以对某个客体作功，我們假定这个客体不仅与媒質而且与該物体都是热絕緣的。媒質与处于其中的物体以及

对之作功的客体一起組成一个閉合系統。媒质具有如此巨大的体积和能量，以致体积和能量由于物体所經历的过程而引起的改变，不会使媒质的溫度和压强有任何可察觉的变化，因而媒质的溫度和压强可以认为是恒定的。

假如沒有媒质，那末在物体状态的給定的改变(即給定物体的初态和終态)下，物体对絕热客体所作的功就会是一个完全确定的量，等于物体能量的改变。然而，由于媒质的存在并且它也参与过程，使得結果不再是单值的，因而产生了这样的問題：在物体状态的改变已經給定时，物体所可能作的极大功如何。

如果当物体从一个状态过渡到另一个状态时，它对外界客体作功，那末当它从第二个状态逆过渡到第一个状态时，某个外功源就应該对物体作功。伴随着正过渡发生的是物体作出极大功 $|R|_{max}$，要实现与这个过渡相对应的逆过渡，就要求外源耗費极小功 R_{min}。显然，$|R|_{max}$ 和 R_{min} 这两个功是彼此一致的，也就是說，关于計算它們二者的問題是完全等效的，我們在下面所討論的是絕热的外功源对物体所作的功。

在过程进行中，物体可以同媒质交換热量和功。因为我們感兴趣的只是給定的外源所作的功，因此必須从对物体所作的总功中把媒质对物体所作的功划分出来。因此，在物体状态的某种(不一定很小的)改变下，物体能量的总的改变 ΔE 由三部分組成：外源对物体所作的功 R，媒质所作的功以及从媒质所获得的热量。在上面已經指出，由于媒质的尺度很大，所以它的溫度和压强可以认为是恒定的；因此它对于物体所作的功是 $P_0\Delta V_0$，而它所放出的热量等于 $-T_0\Delta S_0$(角标为 0 的字母属于媒质，沒有角标的字母属于物体)。因此我們有：

$$\Delta E = R + P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0.$$

因为媒质和物体的总体积保持不变，所以 $\Delta V_0 = -\Delta V$。其次，由于

熵增长定律我們有: $\Delta S+\Delta S_0\geqslant 0$(功源是热絕緣的, 它的熵根本不变), 即 $\Delta S_0\geqslant -\Delta S$。因此, 由 $R=\Delta E-P_0\Delta V_0+T_0\Delta S_0$, 我們得到:

$$R\geqslant \Delta E-T_0\Delta S+P_0\Delta V。\tag{20.1}$$

等号适用于可逆过程。由此可見, 我們再一次达到这样的結論: 如果过程的进行是可逆的, 那末完成状态的过渡所耗費的功为极小(相应地, 逆过渡的完成产生极大的功)。极小功的值决定于公式

$$R_{\min}=\Delta(E-T_0S+P_0V)\tag{20.2}$$

(T_0 和 P_0 是常数, 可以移到符号Δ之后), 即这个功等于 $E-T_0S+P_0V$ 这个量的改变。显然, 极大功的公式应該以相反的符号写出:

$$|R|_{\max}=-\Delta(E-T_0S+P_0V),\tag{20.3}$$

因为初态和終态交换了位置。

如果在过程的进行中, 物体在每一給定的瞬时都处于平衡状态(当然, 同媒质并不处于平衡), 那末对于状态的无限小改变而言, 可以把公式(20.2)写成另一种形式; 把 $dE=TdS-PdV$ 代入 $dR_{\min}=dE-T_0dS+P_0dV$, 我們得到:

$$dR_{\min}=(T-T_0)dS-(P-P_0)dV.\tag{20.4}$$

我們指出两个重要的特殊情形。如果物体的体积和溫度保持不变, 并且物体的溫度等于媒质的溫度, 那末从(20.2)式我們有: $R_{\min}=\Delta(E-TS)$, 或

$$R_{\min}=\Delta F,\tag{20.5}$$

亦即极小功等于物体自由能的改变。如果恒定的是物体的溫度和压强, 而且 $T=T_0, P=P_0$, 則我們有:

$$R_{\min}=\Delta\Phi,\tag{20.6}$$

亦即外源所作的功等于物体热力势的改变。

应当着重指出: 在这两个特殊情形下, 所指的必須是并非处于平衡状态的物体, 因此它的状态不能只由单一的 T 和 V (或 P)

来确定；否则，这两个量为常数就只能意味着：根本沒有任何过程发生。这里所討論的問題可以是，例如，在彼此相互反应的物质的混合物中的化学反应，溶解过程，等等。

現在我們假定：物体处于外界媒质中听其自然，并且对它不作任何功。在这个物体中将发生自发的不可逆过程，使物体趋于平衡。在不等式(20.1)中，現在应該令 $R=0$，因此有：

$$\Delta(E-T_0S+P_0V)\leqslant 0. \qquad (20.7)$$

这意味着：由于物体所經历的过程的結果，使得 $E-T_0S+P_0V$ 这个量降低，直到平衡时它达到极小值为止。

例如，在溫度恒定 $T=T_0$ 和压强恒定 $P=P_0$ 的自发过程中，物体的热力势 Φ 将降低，而在溫度恒定 $T=T_0$ 和体积恒定的自发过程中，它的自由能 F 将降低。这两个結果已經在 §15 中由另一种观点得到过了。应当指出：我們在这里所导出的結論实质上并不以物体的溫度和体积(或压强)在整个过程中保持不变为前提；可以断言：任何过程只要溫度和压强(或体积)在过程开始时和在过程終了时是一样的(并且等于媒质的溫度和压强或体积)，即使它們在过程进行中是变化的，那末过程的結果也是使物体的热力势(或自由能)减小。

还可以給予极小功以另外的热力学意义。設 $S_{总}$是物体和媒质的总熵；如果物体处于同媒质平衡的状态，則 $S_{总}$ 是它們的总能量 $E_{总}$的函数：

$$S_{总}=S_{总}(E_{总}).$$

假設物体并不处于同媒质平衡的状态；这时它們的总熵与 $S_{总}(E_{总})$ 的值(在它們的总能量值 $E_{总}$ 相同的条件下)相差某一数量 $\Delta S_{总}<0$。在图 2 中，实綫表示函数 $S_{总}(E_{总})$，而鉛直綫段 ab 表示 $-\Delta S_{总}$ 这一数量。水平綫段 bc 表示当物体从与媒质平衡的状态逆过渡到对应于点 b 的状态时总能量的改变。換句話說，这一綫段

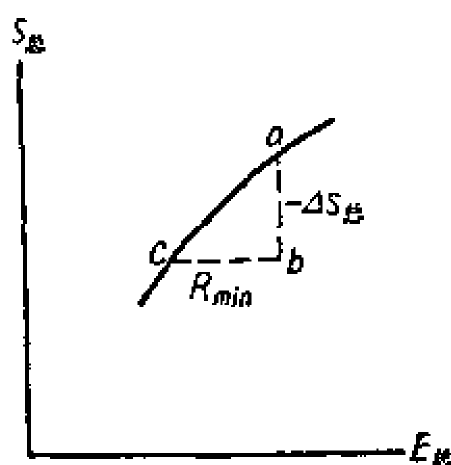


图 2

表示某个外源为了把物体从与媒质平衡的状态引到該状态所必須耗費的极小功；这里所說到的平衡状态(图 2 上的点 c) 当然幷不是对应于給定值 $E_{总}$ 的平衡状态(点 a)。

因为物体是整个系統的一个非常小的組成部分，所以它所經历的过程，只能使总能量和总熵发生相对地讲很小的改变。因此从图 2 上的曲綫得出:

$$\Delta S_{总} \approx \frac{dS_{总}(E_{总})}{dE_{总}} R_{\min}.$$

但是微商$\frac{dE_{总}}{dS_{总}}$就是系統的平衡溫度，即媒质的溫度 T_0。因此，

$$\Delta S_{总} = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \qquad (20.8)$$

这个公式所确定的是：当物体幷不处于同媒质平衡的状态时，閉合系統(物体＋媒质)的熵与其最大的可能值相差多少；这里的 ΔE, ΔS 和 ΔV 表示物体的能量、熵和体积与它們在完全平衡状态的值之差。

§21. 热力学不等式

从熵为极大值的条件得到热平衡条件以后，到現在为止，我們还只是考虑了熵的一阶微商。由于要求熵对能量和体积的微商等于零，作为平衡条件，我們得到(§9, 12)物体所有各部分的溫度和压强应該相等的条件。但是一阶微商等于零只是极值的必要条件，而幷不保证熵就一定具有极大值。大家知道，为了弄清楚极大值的充分条件，就要求研究函数的二阶微商。

但是，不直接地从閉合系統的熵是极大值的条件出发，而从与

它等效的另一个条件[①]出发，研究这个問題可以更方便些。我們从所考虑的物体中划分出一个微小的(当然是宏观的)部分。相对于这个部分而言，物体的其余部分可以看作是外界媒质。这时，正如我們在前一节中所看到的那样，可以断言：在平衡时，

$$E-T_0S+P_0V$$

这个量具有极小值，式中 E, S, V 是物体中这一部分的能量、熵和体积，而 T_0, P_0 是媒质的溫度和压强，亦即物体中其余部分的溫度和压强。显然，T_0 和 P_0 同时也就是我們所考察的这一部分在平衡状态的溫度和压强。

因此，对平衡状态有任何微小的偏离时，$E-T_0S+P_0V$ 这个量的改变一定是正的，即

$$\delta E-T_0\delta S+P_0\delta V>0. \tag{21.1}$$

换句話說，为了把物体的这一部分从平衡状态引到其它任何与它邻近的状态中去所需要耗費的极小功应該是正的。

以后，凡是在热力学量与其平衡值的偏差之前的系数，都理解为是平衡时的数值，因此，把角标 0 都省略掉。

把 δE 展开为級数（把 E 看作是 S 和 V 的函数），准确到二次項，我們有：

$$\delta E=\frac{\partial E}{\partial S}\delta S+\frac{\partial E}{\partial V}\delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\right).$$

但是 $\frac{\partial E}{\partial S}=T$，$\frac{\partial E}{\partial V}=-P$，因此这里的一次項等于 $T\delta S-P\delta V$，把 δE 代入(21.1)式时，一次項就消去了。因此，我們得到条件

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2>0. \tag{21.2}$$

---

① 至于熵对宏观运动动量的依賴关系，則不論关于一阶微商的条件，或者关于二阶微商的条件，我們都已經研究过了(§10)，其結果是求出了物体内部不存在宏观运动的要求，和溫度必須大于零的要求。

大家知道，要使得这个不等式对于任意的 δS 和 δV 都能够成立，就必须满足下列两个条件[①]:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}>0, \tag{21.3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2>0. \tag{21.4}$$

对于 $\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}$，我們有：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_v}.$$

因此条件(21.3)取 $\frac{T}{C_v}>0$ 的形式，并且由于 $T>0$，所以应有

$$C_v>0, \tag{21.5}$$

即定容比热总是正的。

条件(21.4)可以写成雅可俾式的形式

$$\frac{\partial\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V,\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]}{\partial(S,V)}>0,$$

或

$$\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)}<0.$$

变换到以 T 和 V 为自变量时，我們有：

$$\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)}=\frac{\dfrac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}}{\dfrac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}}=\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}=\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0.$$

因为 $C_v>0$，所以这个式子就相当于条件

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0, \tag{21.6}$$

① (21.4)式中可以有等号存在，这种特殊情况将在以后的 §80 中考虑。

即在恒定的温度下，体积的增加总是伴随着压强的减小的。

条件(21.5)和(21.6)称为热力学不等式。不滿足这两个条件的状态是不稳定的，因而在自然界中不可能存在。

在§16中已經指出，由于不等式(21.6)和公式(16.9)，C_p总是$>C_v$。由于(21.5)，因此可以得出結論：总是

$$C_p>0. \tag{21.7}$$

C_v和C_p是正的，意味着在恒定体积下能量是随温度单調增长的函数，而在恒定压强下焓也是随温度单調增长的函数。至于熵則不論是在恒定体积下，或者是在恒定压强下，都是随着温度单調增长的。

条件(21.5—6)是对物体中任何一个微小部分推导出来的，自然也就适用于整个物体，因为在平衡状态下物体中所有各部分的温度和压强都是彼此相等的。同时我們假定物体是均匀的(到現在为止，我們也只考虑这样的物体)。应当着重指出：条件(21.5—6)的滿足正是由于物体的均匀性。举例来說，可以考虑这样的物体，它的粒子是靠万有引力維系在一起的；这样的物体显然是不均匀的——它沿着指向中心的方向而逐漸变为稠密。整个这样的物体的比热也可以小于零，即物体可以随着能量的减小而变热。但是应当注意；这和物体每一小部分的比热大于零这一点并不矛盾，因为在这种条件下，整个物体的能量并不等于它的各部分的能量之和——这些部分之間还存在着万有引力相互作用所产生的附加能量。

我們所推导出来的这个不等式是平衡条件。但是如果要求平衡是完全稳定的，那末滿足这些条件还是不充分的。

这是因为，可以存在这样的状态，当无限小地偏离它們时，熵是减小的，因此物体接着就回复到初态，但是当偏离是有限时，熵却可能比在初态中大些。在这种有限偏离下，物体就不回复到初

态，而是相反地，有过渡到另外某个平衡状态的趋向，这个状态所对应的极大熵比在初态中的极大熵还要大。由于这种可能性，在那些平衡状态中間，需要区别所謂亚稳定状态和稳定状态。如果物体处于亚稳定状态，那末当充分偏离这个状态时，物体就可能不回复到初态。虽然亚稳定状态在一定限度内是稳定的，但是物体迟早終究要从它过渡到另一个稳定状态中去。后者对应于所有可能的极大熵中的最大者；离开这种状态的物体，迟早会回复到这个状态中去。

§ 22. 勒夏忒列原理

我們来考察由媒质和被媒质所包圍的物体所組成的閉合系統。設 S 为系統的总熵，而 y 为属于物体的某一个量，并且是这样一种量：S 相对于它具有极大値的条件

$$\frac{\partial S}{\partial y}=0$$

表示物体本身处于平衡状态，而不一定同媒质处于平衡。再設 x 为属于同一物体的另一个热力学量，并且是这样一种量：如果除了 $\frac{\partial S}{\partial y}=0$ 以外，还有

$$\frac{\partial S}{\partial x}=0,$$

那末这就表示物体不仅本身内部是平衡的，而且也同媒质处于平衡。

引入符号

$$X=-\frac{\partial S}{\partial x},\quad Y=-\frac{\partial S}{\partial y}. \tag{22.1}$$

在完全的热动平衡状态，熵 S 应当是极大値。因此，除了条件

$$X=0, Y=0 \tag{22.2}$$

以外，还应当满足不等式

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y>0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x>0, \tag{22.3}$$

并且

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2>0. \tag{22.4}$$

現在我們假定：由于某种不很强的外界作用，物体与媒质的平衡被破坏了，并且量 x 少許有些改变，因而条件 $X=0$ 也被破坏；关于量 y 則假定它并不受到該作用的直接影响。設 Δx 是量 x 的改变；則在受到作用的那一瞬时量 X 的改变为

$$(\Delta X)_y=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\Delta x.$$

在恒定的 y 下 x 的改变当然也引起条件 $Y=0$ 的破坏，即物体内部平衡的破坏。在平衡重新恢复以后，量 $X\equiv\Delta X$ 将取数値

$$(\Delta X)_{Y=0}=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}\Delta x,$$

式中微商是在等于零的、恒定的 Y 值下取的。

我們来比較 ΔX 的这两个数值。利用雅可俾式的性质，我們有：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}=\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,Y)}=\frac{\dfrac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)}}{\dfrac{\partial(x,Y)}{\partial(x,y)}}=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y-\frac{\left(\dfrac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\dfrac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

按照条件(22.3)，在这个表达式中第二項的分母是正的；再考虑到不等式(22.4)，我們求得：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y>\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}>0, \tag{22.5}$$

或

$$|(\Delta X)_y|>|(\Delta X)_{Y=0}|. \tag{22.6}$$

不等式(22.5)或(22.6)就構成所謂勒夏忒列原理的內容。

我們把量 x 的改变Δx看作为外界对物体的作用的量度,而ΔX看作为在这种作用的影响下物体性质改变的量度。不等式(22.6)表明:在外界作用使物体离开平衡状态之后,当物体内部的平衡恢复时,ΔX 的值变小了。因此,勒夏忒列原理可以表述如下:

如果外界作用使物体离开平衡状态,那末在物体中就会激起一些过程,促使这个作用的影响被減弱。

我們举例来闡明上述內容。

首先,利用(20.8)式,可以把X和Y这两个量的定义在形式上稍为改变一下;按照(20.8)式,媒质+物体所組成的系統的熵的改变等于$-\frac{R_{\min}}{T_0}$,其中 T_0 是媒质的溫度,而 $R_{\min}$ 是把物体从与媒质处于平衡的状态引到我們所給定的状态时所必需作的极小功。因此可以写成:

$$X=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x},\quad Y=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \tag{22.7}$$

对于物体状态的无限小的改变来讲,我們有(参看(20.4)):

$$dR_{\min}=(T-T_0)dS-(P-P_0)dV;$$

在这里以及在以后凡是沒有角标的量都屬于物体,而具有角标 0 的量都屬于媒质。

設 x 为物体的熵 S。于是 $X=\frac{T-T_0}{T_0}$。平衡条件 $X=0$ 給出 $T=T_0$,即物体的溫度和媒质的溫度相等。不等式(22.5)和(22.6)取形式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y>\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0}>0, \tag{22.8}$$

$$|(\Delta T)_y|>|(\Delta T)_{Y=0}|. \tag{22.9}$$

这些不等式的意义归結如下。量 x——物体的熵——的改变

表示:一定量的热量被傳給物体(或从物体中取出一定量的热量)。其結果是物体本身的平衡被破坏了,特别是它的温度改变了(改变了$(\Delta T)_y$)。物体內平衡的恢复使得它的温度的改变的絕对値减小(变为$(\Delta T)_{Y=0}$),就好像使物体离开平衡的作用的后果被减弱了一样。可以說:如果把物体加热(冷却),那末在物体中就会激起一些过程,促使它的温度降低(升高)。

現在,設x是物体的体积V。于是$X=-\frac{P-P_0}{T_0}$。平衡时$X=0$,即$P=P_0$。不等式(22.5)和(22.6)給出:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y<\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0}<0, \tag{22.10}$$

$$|(\Delta P)_y|>|(\Delta P)_{Y=0}|. \tag{22.11}$$

如果物体由于体积的改变(在不变的温度下)而离开了平衡,那末,特别是,它的压强就会改变;在物体內平衡的恢复使得压强改变的絕对値减小。物体体积的减小使得它的压强增加(反之亦然),注意到这一点,就可以說:如果把物体的体积减小(或增加),那末在物体中就会激起一些过程,促使它的压强减小(或增加)。

以后,我們将遇到这些結果在各方面的一系列的应用(应用于溶液,化学反应等等)。

还应当指出:如果在不等式(22.8)中,取物体的体积作为量y,則我們有:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_v},\quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0}=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P=\frac{T}{C_p},$$

因为条件$Y=0$在这个情况下是指$P=P_0$,即压强是常数。因此,我們又一次得到了我們已知的不等式

$$C_p>C_v>0.$$

类似地,如果在(22.10)中,取物体的熵作为y,則条件$Y=0$将表示温度是常数,即$T=T_0$,因而我們得到:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S<\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0$$

——这也是我們已經知道的結果。

§23. 能斯脫定理

热容量 C_v 大于零，这一事实表示：能量是溫度的单調增长函数。反之，当溫度降低时能量单調地减小，因而，在最低的可能溫度时，即在絕对零度时，物体就处于具有最小的可能能量的状态。我們可以想像地把物体划分为許多部分，如果把物体的能量看作为这些部分的能量之和，那末可以肯定：这些部分中的每一部分也处于能量最小的状态；显然，当总和取极小值时，它的所有各項也必然相应地取极小值。

由此可見，在絕对零度时，物体的任何一部分必然处于一个确定的量子态——也就是基态。換句話說，所有各部分的統計权重都等于一，因而它們的乘积，即整个物体的宏观状态的統計权重，也等于一。因而，物体的熵——統計权重的对数——等于零。

由此，我們得出下述重要結論：在絕对零度时，任何物体的熵都变为零（称为能斯脫定理）[①]。

应当强調指出：这个定理是量子統計学的結論，在其中起重要作用的是量子态不連續的概念。在純粹的經典統計学中，这个定理是不能被証明的，这时熵終归只能确定到具有一个任意附加常数的准确度（参看 §7）。

能斯脫定理使我們还能够对其它某些热力学量在 $T\to 0$ 时的行为作出結論。

① 为了避免誤解起見，应当着重指出：我們所討論的溫度趋向于零是指在其余某些条件不变的情况下——例如，在恒定的体积下或在恒定的压强下。但是例如，如果在使气体的溫度趋于零的同时，又无限地减小它的密度，则熵可以不变为零。

例如，很容易看出：当 $T=0$ 时，比热——无論是 C_p 或者是 C_v——都变为零：

$$\text{当 } T=0 \text{ 时，} C_p=C_v=0. \tag{23.1}$$

只要把比热的定义写成形式

$$C=T\frac{\partial S}{\partial T}=\frac{\partial S}{\partial \ln T},$$

就可以直接得出(23.1)式。当 $T\to 0$ 时，我們有：$\ln T\to -\infty$，但因为 S 趋向于一个常数极限(趋向于零)，上述微商显然也就趋向于零。

其次，当 $T=0$ 时，热膨脹系数变为零：

$$\text{当 } T=0 \text{ 时，} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=0. \tag{23.2}$$

这是因为，这个微商等于微商 $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$（参看 (16.4)），而后者在 $T=0$ 时变为零，因为当 $T=0$ 时，不論压强如何，S 总是 $=0$。

类似地，我們可以证明：

$$\text{当 } T=0 \text{ 时，} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=0. \tag{23.3}$$

因为通常当 $T\to 0$ 时，熵是按某种冪次的規律变为零的，即 $S=aT^n$，其中 a 是压强或体积的函数。显然，在这种情况下，比热和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 这些量都按同样的規律(即按同样的冪次 n)变为零。

最后，可以看出：C_p-C_v 之差較之比热本身更快地变为零，即

$$\text{当 } T=0 \text{ 时，} \frac{C_p-C_v}{C_p}=0. \tag{23.4}$$

实际上，例如設 $S=aT^n$，则从公式(16.9)可以看出：这时 $C_p-C_v\sim T^{2n+1}$，因此，$\frac{C_p-C_v}{C_p}\sim T^{n+1}$（应当注意：当 $T=0$ 时，压縮率 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 一般来讲仍然是一个不等于零的有限值）。

如果物体的比热在温度的整个变化范圍內都是已知的，那末熵可以用积分的办法計算出来，并且利用能斯脫定理可以定出积分常数的值。于是，在給定的压强值下，熵对温度的依賴关系由公式

$$S=\int_0^T \frac{C_p}{T} dT \tag{23.5}$$

来确定。对于焓来說，类似的公式为：

$$W=W_0+\int_0^T C_p dT, \tag{23.6}$$

式中 W_0 是在 $T=0$ 时焓的值。对于热力势 $\Phi=W-TS$，相应地我們有：

$$\Phi=W_0+\int_0^T C_p dT-T\int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{23.7}$$

§24. 热力学量对粒子数的依賴关系

除了能量和熵以外，像 F、Φ、W 这些热力学量也都具有可加性的性质（这一点可以从这些量的定义中直接得出，只要考虑到压强和溫度在处于平衡状态的整个物体內都是常数）。这种可加性使我們能够对于这些量对物体中粒子数的依賴关系的特征作出一定的結論。我們在这里考慮由相同粒子（分子）所构成的物体；所有这些結果都可以直接推广到由不同粒子所构成的物体——混合物（參看 §83）——的情形上去。

量的可加性意味着：物质的数量（因而也就是粒子数 N）改变多少倍，那末这个量也改变多少倍。換句話說，可加性的热力学量应該是可加性的各个自变量的一次齐次函数。

我們把物体的能量表示为熵和体积以及粒子数的函数。因为

S 和 V 本身也是可加性的，所以这个函数应該取

$$E=Nf\left(\frac{S}{N},\frac{V}{N}\right) \tag{24.1}$$

的形式，这是 N,S 和 V 的一次齐次函数的最普遍的形式。

自由能 F 是 N，T 和 V 的函数。因为溫度在整个物体內都是常数，而体积是可加性的，所以由同样的考虑，我們可以写出：

$$F=Nf\left(\frac{V}{N},\ T\right). \tag{24.2}$$

完全类似地，把焓 W 表示为 N，S 和压强 P 的函数形式，我們得到：

$$W=Nf\left(\frac{S}{N},\ P\right). \tag{24.3}$$

最后，对于作为 N,P,T 的函数的热力势，我們有：

$$\Phi=Nf(P,T). \tag{24.4}$$

在以上的叙述中，实质上我們是把粒子数看作是一个参量，它对于每一个物体而言，都具有給定的常数值。現在，我們形式上把 N 也看作是一个自变量。于是在热力学恒等式中，应当附加一个正比于 dN 的項。例如，我們把能量的全微分写为：

$$dE=TdS-PdV+\mu dN, \tag{24.5}$$

式中我們用 μ 来表示偏微商

$$\mu=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}. \tag{24.6}$$

μ 这个量称为物体的化学势。类似地，F，Φ 和 W 的微分現在等于

$$dW=TdS+VdP+\mu dN, \tag{24.7}$$

$$dF=-SdT-PdV+\mu dN, \tag{24.8}$$

$$d\Phi=-SdT+VdP+\mu dN, \tag{24.9}$$

并具有同样的 μ。从这些公式中得出結論：

$$\mu=\left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P}=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P,T}, \tag{24.10}$$

也就是說，把 E, W, F, Φ 这些量中的任何一个对粒子数进行微分，就可以得到化学势，但是在每一种情形下，化学势是用不同的变量来表示的。

把写成 (24.4) 形式的 Φ 进行微分，我們求出：$\mu=\frac{\partial\Phi}{\partial N}=$ $=f(P,T)$，即

$$\Phi=N\mu. \tag{24.11}$$

由此可見，(由相同粒子所构成的)物体的化学势不是别的，而就是屬于一个分子的热力势。化学势可以表示为 P 和 T 的函数，而不依賴于 N。因此对于化学势的微分来說，我們立刻可以写出下列表达式：

$$d\mu=-s\,dT+v\,dP, \tag{24.12}$$

式中 s 和 v 是屬于一个分子的熵和体积。

如果所考慮的（到現在为止，我們經常都是这样做的）是一定量的物质，那末其中的粒子数是給定的常数，而它的体积是变量。如果現在我們在物体內划分出某个一定的体积，并且来考慮这个体积中所包含的物质；那末在这种情形下，变量是粒子数 N，而体积 V 是常数了。这时，例如恆等式(24.8)就化为

$$dF=-S\,dT+\mu\,dN.$$

在这里自变量是 T 和 N；現在我們引入这样一种热力势：它的第二个自变量不是 N，而是 μ。为此，我們把 $\mu dN=d(\mu N)-Nd\mu$ 代入，就得到：

$$d(F-\mu N)=-S\,dT-N\,d\mu.$$

但 $\mu N=\Phi$，而 $F-\Phi=-PV$。因此，新的热力势(我們用字母 Ω 来代表它)就簡单地等于

$$\Omega=-PV, \tag{24.13}$$

并且

$$d\Omega=-S\,dT-N\,d\mu. \tag{24.14}$$

在恒定的温度和体积下，把Ω对化学势进行微分，就得到粒子数

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{24.15}$$

就像证明E, W, F和Φ(各在相应的一对变量等于常数的条件下)的微小增量彼此相等一样(参看(15.12))，不难证明：在恒定的T, μ, V下，增量$(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$也具有相同的性质。换句話說，

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta W)_{S,P,N} = $$
$$= (\delta\Omega)_{T,V,\mu}. \tag{24.16}$$

最后，仿照§15和§20中对于自由能和热力势所进行的推导，可以证明：在恒定的T, V和μ下所进行的一个可逆过程中所作的功，就等于热力势Ω的改变。相对于状态在恒定的T, V, μ下的任何改变来讲，在热平衡状态中势Ω具有极小值。

习 題

試求出用变量T, μ, V来表示比热C_v的公式。

解 我們把微商$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$变换到以$T, V, \mu$作为自变量时的情形，为此，我們写出(考虑$V$始終不变)：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\dfrac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}}{\dfrac{\partial(T,N)}{\partial(T,\mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}.$$

但$\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T = -\frac{\partial^2\Omega}{\partial T\partial\mu} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$；因此

$$C_v = T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}\right\}.$$

§ 25. 在外場中物体的平衡

我們来考虑处于恒定的(对于时間来說)外場中的物体。这

时，物体的各个部分处于不同的条件下，因此物体是不均匀的。这样的物体的平衡条件之一仍旧是在整个物体中温度应等于常数；但是在物体中不同点的压强是不同的。

为了推导出第二个平衡条件，我們从物体中划分出两个确定的相互接触的体积，并且要求在物体的其余部分的状态不变的条件下它們的熵 $S=S_1+S_2$ 是极大。熵为极大值的必要条件之一是微商$\frac{\partial S}{\partial N_1}$等于零。因为物体中这两部分的粒子总数 N_1+N_2 被考虑为常数，我們有：

$$\frac{\partial S}{\partial N_1}=\frac{\partial S_1}{\partial N_1}+\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1}=\frac{\partial S_1}{\partial N_1}-\frac{\partial S_2}{\partial N_2}=0.$$

但是只要把恒等式 $dE=TdS+\mu dN$ 改写成如下形式

$$dS=\frac{dE}{T}-\frac{\mu}{T}dN,$$

我們就可以看到：（在恒定的E和T下的）微商$\frac{\partial S}{\partial N}$等于$-\frac{\mu}{T}$。因此，我們有：$\frac{\mu_1}{T_1}=\frac{\mu_2}{T_2}$。但是在平衡时，$T_1=T_2$，因此也就是說，$\mu_1=\mu_2$。从而我們得出这样的結論：物体在外場中平衡时，除了溫度为常数以外，还应該遵守

$$\mu=\text{常数} \tag{25.1}$$

的条件，即物体所有各部分的化学势应該彼此相等。这时，每一部分的化学势是它的溫度和压强以及表征外場的諸參量的函数。如果沒有外場，那末由μ和T为常数的条件，自动地得出压强也为常数。

在引力場中，分子的势能u只是分子重心的坐标x, y, z的函数（而与分子內原子的位形无关）。在这种情况下，物体的热力学量的改变归結为在其能量上附加上分子在引力場中的势能。例

如，化学势（属于一个分子的热力势）取 $\mu=\mu_0+u(x, y, z)$ 的形式，式中 $\mu_0(P, T)$ 是沒有外場时的化学势。因此，可以把引力場中的平衡条件写成形式

$$\mu_0(P, T)+u(x, y, z)=\text{常数}. \qquad (25.2)$$

例如，在均匀的重力場中，$u=mgz$（m 为分子的质量，g 为重力加速度，z 为鉛直坐标）。

把等式(25.2)在恒定的溫度下对坐标 z 进行微分，我們得到：

$$vdP=-mgdz,$$

式中 $v=\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial P}\right)_T$ 是比容。当压强的变化不大时，v 可以认为是常数。引入密度 $\rho=\frac{m}{v}$，并进行积分，我們得到：

$$P=\text{常数}-\rho gz,$$

这就是在不可压縮的液体中經常碰到的流体靜压强公式。

§ 26. 轉动物体

我們在 § 10 中已經看到，在热平衡状态，只有物体整体的匀速平动和匀速轉动才是可能的。对于匀速平动无需作任何特殊的討論，因为根据伽利略相对性原理，它絲毫不影响到物体的力学性质，因而也就絲毫不影响到物体的热力学性质，而物体的热力学性质发生变化也只是在这样一种意义下：在物体的能量上附加了物体的动能。

我們来考虑以角速度 $\boldsymbol{\Omega}$ 圍繞一根固定軸作匀速轉动的物体。設 $E(p, q)$ 是物体在靜止坐标系中的能量，而 $E'(p, q)$ 是在随物体一起轉动的坐标系中的能量。在力学中大家知道，这两个能量由

关系式①

$$E'(p,q)=E(p,q)-\mathbf{\Omega M}(p,q) \tag{26.1}$$

彼此联系着，式中 $\mathbf{M}(p,q)$ 是物体的动量矩。

因此，能量 $E'(p,q)$ 以角速度 $\mathbf{\Omega}$ 作为参量而依赖于它，并且

$$\frac{\partial E'(p,q)}{\partial \mathbf{\Omega}}=-\mathbf{M}(p,q).$$

把这一等式按統計分布来进行平均，并利用公式(11.3)，我們得到：

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \mathbf{\Omega}}\right)_S=-\mathbf{M}, \tag{26.2}$$

---

① 例如，参看本教程第一卷"力学"，§39。这是因为粒子在静止坐标系中的速度 $\mathbf{v}$ 同它在轉动坐标系中的速度 $\mathbf{v}'$ 是由关系式 $\mathbf{v}=\mathbf{v}'+[\mathbf{\Omega r}]$ 相联系着的，式中 $\mathbf{r}$ 是粒子的矢徑。因此轉动物体的拉格朗日函数为

$$L=\frac{1}{2}\sum mv^2-U=\frac{1}{2}\sum mv'^2+\sum m\mathbf{v}'[\mathbf{\Omega r}]+\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2-U$$

(累加是对物体中所有的粒子来进行的，U 是它們之間的相互作用势能)。在轉动坐标系中，单个粒子的动量为

$$\mathbf{p}'=\frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}'}=m\mathbf{v}'+m[\mathbf{\Omega r}]=m\mathbf{v}=\mathbf{p}, \tag{1}$$

即同静止坐标系中的动量一致。在轉动坐标系中的能量(哈密顿函数)可以按公式

$$E'=\sum \mathbf{p}\mathbf{v}'-L=\frac{1}{2}\sum mv'^2-\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2+U \tag{2}$$

来計算，这时速度 $\mathbf{v}'$ 应当用 $\mathbf{p}'$ 来表示；这样做就給出：

$$E'=\sum\frac{p'^2}{2m}+U-\mathbf{\Omega M}, \tag{3}$$

式中 $\mathbf{M}=\sum[\mathbf{rp}]$ 是物体的动量矩，由于(1)式，它在静止坐标系中和在轉动坐标系中是相同的。由于这同一等式 $\mathbf{p}=\mathbf{p}'$，在静止坐标系中的能量为

$$E=\sum\frac{p^2}{2m}+U=\sum\frac{p'^2}{2m}+U,$$

把它代入(3)式，我們就得到所求的公式(26.1)。

在这里我們所进行的全部是經典力学的計算；在量子理論中，对于相应各量的算符，成立完全同样的关系式。因此，下面所推导出来的全部热力学关系式与物体中粒子的运动由哪一种力学来描述完全无关。

式中 $E'=\overline{E'(p,q)}$，$\mathbf{M}=\overline{\mathbf{M}(p,q)}$ 是物体的平均（热力学）能量和平均动量矩。

根据这个关系式，我們可以把轉动物体在給定体积下的热力学恒等式写成形式

$$dE'=TdS-\mathbf{M}d\boldsymbol{\Omega}. \tag{26.3}$$

对于（在轉动坐标系中的）自由能 $F'=E'-TS$，相应地我們有

$$dF'=-SdT-\mathbf{M}d\boldsymbol{\Omega}. \tag{26.4}$$

把等式(26.1)进行平均，我們得到：

$$E'=E-\mathbf{M}\boldsymbol{\Omega}. \tag{26.5}$$

再把这个等式进行微分，并以(26.3)式代入，我們就得到在靜止坐标系中能量的热力学恒等式：

$$dE=TdS+\boldsymbol{\Omega}d\mathbf{M}. \tag{26.6}$$

对于自由能 $F=E-TS$，相应地我們有：

$$dF=-SdT+\boldsymbol{\Omega}d\mathbf{M}. \tag{26.7}$$

由此可見，在这些恒等式中，自变量并不是角速度，而是动量矩，并且

$$\boldsymbol{\Omega}=\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}}\right)_S=\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}}\right)_T. \tag{26.8}$$

从力学中大家知道，勻速轉动在一定的意义下相当于呈現两个力場：离心力場和科里奥利力場。离心力正比于物体的大小（它們包含着到轉动軸的距离）；而科里奥利力与物体的大小完全无关。由于这种情况，后者对宏观轉动物体的热力学性质的影响远比前者的影响为小，因而通常可以把它們完全忽略不計[①]，因此只要用粒子的离心能量作为 $u(x,y,z)$ 而代入(25.2)式，就得到轉动物体的热平衡条件：

---

① 可以证明：在經典統計学中，科里奥利力根本不影响物体的統計性质——参看§34。

$$\mu_0(P,T)-\frac{m\Omega^2r^2}{2}=常数, \tag{26.9}$$

式中 μ_0 是静止物体的化学势，m 为分子的质量，r 为到轉动軸的距离。

根据同样的理由，可以把轉动物体的总能量E写成它的內能(在这里我們用$E_内$来代表它)与轉动动能之和:

$$E=E_内+\frac{M^2}{2I}, \tag{26.10}$$

式中 I 是物体相对于轉动軸的轉动慣量。必須注意：一般来讲，轉动会改变物体內质量的分布，因此物体的轉动慣量和內能一般讲来，都是与 $\boldsymbol{\Omega}$(或与$\boldsymbol{M}$)有关的。只有在轉动足够緩慢的情况下，这两个量才可以认为是与$\boldsymbol{\Omega}$无关的常数。

我們来考察孤立的匀速轉动固体，固体内部具有給定的质量分布。因为物体的熵是它的內能的函数，所以在这种情况下有:

$$S=S\left(E-\frac{M^2}{2I}\right).$$

由于物体是閉合的，它的总能量和动量矩是守恒的，而熵应該在給定的$\boldsymbol{M}$和E下取极大的可能值。因此我們得出結論：物体的轉动慣量相对于哪一根軸具有最大的可能值，它的平衡轉动就繞哪一根軸进行。这就自动地意味着：在任何情况下，轉动軸总是物体慣量的主軸。不过上述情况早就可以从下述考虑中看出：如果物体并不是繞慣量主軸轉动，那末从力学中大家知道，轉动軸本身将在空間轉动(进动)；換句話說，轉动是非均匀的，因而也是非平衡的。

§ 27. 相对論范圍內的热力学关系式

相对論力学使得通常的热力学关系式中发生一系列的变动。我們在这里只考虑那些最有兴趣的变动。

如果构成物体的粒子的微观运动变为相对論性的运动，那末热力学的普遍关系式并不改变，但是把相对論应用于这种情形，使我們能够得出物体的压强和能量之間的一个重要的不等式：

$$P<\frac{E}{3V}, \tag{27.1}$$

式中E是物体的能量，其中包括构成物体的粒子的靜止能量①。

在考虑到物体自身所产生的引力場时，广义相对論引起热平衡条件中的一些改变，我們的兴趣主要就在于这些改变。我們来考虑一个靜止的宏观物体；当然，它的引力場是恒定的②。在恒定的引力場中，必須把物体中任何一小部分的守恒能量E_0和位于給定位置的观察者所测量到的能量E区别开来；这两个量由关系式③

$$E_0=E\sqrt{-g_{00}}$$

彼此联系着，式中g_{00}是度規張量的时間分量④。在§9中证明了在处于平衡状态的整个物体內溫度是恒定的，但是按照这个证明的眞正意义，恒定的量显然应当是把熵对守恒能量E_0进行微分而得到的量。但是由位于空間給定的一点的观察者所测量到的溫度T，是把熵对能量E进行微分而得到的，因而在物体的不同点是不同的。

为了获得定量的关系式，应当注意：按照熵的定义的本质，熵只依賴于物体的內部状态，因而并不由于引力場的出现而发生变化（在这个場不影响物体內部性质的前提下——这个条件事实上

① 关于这个不等式的推导，可参看例如本教程第二卷"場論"第三版，§35。

② 順便提醒一下：只要可以选擇一个参照系，在这个参照系中度規張量g_{ik}不依賴于时間坐标x^0，那末引力場就称为是恒定的（参看"場論"第三版，§89）。

③ 参看"場論"第三版，§89（公式(89.9)，其中$v=0$和$E=mc^2$）。

④ 在沒有引力場（伽利略度規）时，$g_{00}=-1$；我們用写成形式$ds^2=-g_{ik}dx^idx^k$的間隔表达式来定义度規張量。

总是能满足的)。因此守恒能量E_0相对于熵的微商等于$T\sqrt{-g_{00}}$，由此得出，热平衡条件之一所要求的是$T\sqrt{-g_{00}}$这个量在整个物体内恒定：

$$T\sqrt{-g_{00}}=\text{常数}. \tag{27.2}$$

第二个平衡条件——化学势恒定——也发生类似的变化。化学势被定义为能量对粒子数的微商。因为粒子数当然不会由于引力場而发生变化，所以对于在每一給定点所測量到的化学势μ，我們得出与溫度的关系式同样的关系式：

$$\mu\sqrt{-g_{00}}=\text{常数}. \tag{27.3}$$

应当注意：关系式(27.2—3)可以写成形式

$$T=\text{常数}\frac{dx^0}{ds},\quad \mu=\text{常数}\frac{dx^0}{ds}, \tag{27.4}$$

因此，这两个式子使我們不仅可以考虑物体在参照系中静止的情形，而且也可以考虑物体在参照系中运动(整个地轉动)着的情形。这时，微商$\frac{dx^0}{ds}$应該沿着由物体中給定点所描繪的世界綫来求取。

在微弱的(牛頓的)引力場中，$g_{00}=-1-\frac{2\varphi}{c^2}$，其中$\varphi$是引力势[①]。把这个式子代入(27.2)式并求出平方根，我們就在同样的近似程度下求出：

$$T=\text{常数}\left(1-\frac{\varphi}{c^2}\right). \tag{27.5}$$

注意到$\varphi<0$，我們就得出：当平衡时，在物体中$|\varphi|$越大的地方，即在物体中越深的地方，溫度就越高。当过渡到非相对論力学的极限情形时($c\to\infty$)，(27.5)变为$T=$常数，这正是所預期的。

条件(27.3)也可以用类似的方式来变换，但是必須注意到：当过渡到經典力学的极限情形时，相对論性的化学势并不直接变

① 例如，参看本教程第二卷“場論”第三版，§87。

换到通常沒有引力場时的(非相对論性的)化学势(我們用 μ_0 来代表它)表达式，而是变为 μ_0+mc^2，其中 mc^2 是物体中单个粒子的静止能量。因此我們有：

$$\mu\sqrt{-g_{00}}\cong(\mu_0+mc^2)\left(1+\frac{\varphi}{c^2}\right)\cong\mu_0-mc^2+m\varphi,$$

也就是說，条件(27.3)变为

$$\mu_0+m\varphi=\text{常数},$$

它同(25.2)一致，这正是所預期的。

最后，我們来指出一个有用的关系式，它是条件(27.2)和(27.3)的直接推論。把这两个表达式相除，我們求出 $\frac{\mu}{T}=$ 常数，由此得出：

$$\frac{d\mu}{\mu}=\frac{dT}{T}.$$

另一方面，根据在恒定体积(等于单位体积)下的热力学恒等式(24.12)，我們有：

$$dP=SdT+Nd\mu,$$

式中 S，N 是单位体积内物体的熵和粒子数。以 $dT=\frac{T}{\mu}d\mu$ 代入上式，并注意到 $\mu N+ST=\Phi+ST=\varepsilon+P$（$\varepsilon$ 是单位体积物体的能量)，我們就得到所求的关系式[①]

$$\frac{d\mu}{\mu}=\frac{dP}{\varepsilon+P}. \tag{27.6}$$

① 在非相对論的情形下，这个关系式变为通常的恒等式：令 $\mu\simeq mc^2$，$\varepsilon\simeq\rho c^2\gg P$（$\rho$ 为密度），我們就得到 $d\mu=vdP$（$v=m/\rho$ 表示一个粒子所占有的体积），这正是在 $T=$ 常数时所預期的。

第三章　吉布斯分布

§28. 吉布斯分布

現在我們来討論第一章中所提出的問題：任何宏观物体作为某个大的閉合系統的一小部分(子系統)，其分布函数怎样可以求出来。解决这个問題的最方便和最普遍的方法的基础是把微正则分布应用到整个系統上去。

把我們所要研究的物体从閉合系統中划分出来，并把整个系統看作是由两部分組成的：由該物体和系統的所有其余部分所組成的，相对于物体来讲，我們把这个其余部分称为"媒质"。

把微正则分布(6.6)写成形式

$$dw = \text{常数}\ \delta(E+E'-E^{(0)})d\Gamma d\Gamma', \tag{28.1}$$

式中的E，$d\Gamma$和E'，$d\Gamma'$分别属于物体和媒质，而$E^{(0)}$是閉合系統的給定的能量值；物体和媒质的能量E和E'之和应該等于这个E_0值。

我們的目的是要求出整个系統的这样一种状态的几率w_n：在这种状态下該物体处于某个确定的量子态(具有能量E_n)，亦即处于以微观方式描述的状态。这时我們对媒质的微观状态是不感兴趣的，即认为媒质是处于某种宏观描述的状态。設$\Delta\Gamma'$是媒质的宏观状态的統計权重；我們用$\Delta E'$代表在§7中所表明的意义下与量子态間隔$\Delta\Gamma'$相对应的媒质能量間隔。

在(28.1)中用1来代替$d\Gamma$，令$E=E_n$，并对$d\Gamma'$进行积分，我們就求出所寻求的几率w_n：

$$w_n = \text{常数}\int\delta(E_n+E'-E^{(0)})d\Gamma'.$$

設$\Gamma'(E')$表示媒质的能量小于或等于E'的量子态总数，由于被

积式只依赖于 E'，所以可以把 $d\Gamma'$ 写成

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'}dE',$$

而变换到对 dE' 的积分。我們可以用比值

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{\frac{S'(E')}{k}}}{\Delta E'}$$

来代替微商 $\frac{d\Gamma'}{dE'}$（参看 § 7），其中 $S'(E')$ 是媒质的熵，作为媒质能量的函数（当然，$\Delta E'$ 也是 E' 的函数）。因此

$$w_n = \text{常数}\int \frac{e^{\frac{S'}{k}}}{\Delta E'}\delta(E' + E_n - E^{(0)})dE'.$$

由于 δ-函数的存在，积分归結为用 $E^{(0)} - E_n$ 来代替 E'，于是我們得到：

$$w_n = \text{常数}\left(\frac{e^{\frac{S'}{k}}}{\Delta E'}\right)_{E' = E^{(0)} - E_n}. \tag{28.2}$$

現在我們考虑到：由于物体很小，它的能量 E_n 比 $E^{(0)}$ 小得多。当 E' 的改变不很大时，$\Delta E'$ 这个量的改变相对地讲也很小；因此在其中可以直截令 $E' = E^{(0)}$，于是它就变为与 E_n 无关的常数了。在指数因子 $e^{\frac{S'}{k}}$ 中，必須把 $S'(E^{(0)} - E_n)$ 按 E_n 的冪次展开，并且也保留一次項：

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n\frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

但是熵 S' 对能量的微商不是别的，而是 $\frac{1}{T}$，其中 T 是系統的温度（物体和媒质的温度相同，因为系統被假定为处于平衡状态）。

因此，最后我們得到 w_n 的表达式如下：

$$w_n = Ae^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{28.3}$$

式中 A 是与 E_n 无关的归一化常数。这是統計物理学中最重要的公式之一；它确定了任何宏观物体的統計分布，这个宏观物体是某个大的閉合系統的比較小的一部分。分布(28.3)称为吉布斯分布或正則分布(它是吉布斯在1901年对于經典統計学的情形所发現的)。

归一化常数 A 由条件 $\sum_n w_n=1$ 来决定，由此得出

$$\frac{1}{A}=\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{28.4}$$

表征該物体的任何物理量 f 的平均值都可以借助于吉布斯分布按下列公式来計算:

$$\bar{f}=\sum_n w_n f_{nn}=\frac{\sum_n f_{nn} e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}. \tag{28.5}$$

在經典統計学中，对于相空間中的分布函数，可以得到与公式(28.3)完全对应的表达式:

$$\rho(p,q)=Ae^{-\frac{E(p,q)}{kT}}, \tag{28.6}$$

式中 $E(p,q)$ 是物体的能量作为它的粒子的坐标和动量的函数①。归一化常数 A 由条件

$$\int \rho\, dp\, dq = A\int e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} dp\, dq=1 \tag{28.7}$$

来决定。

实际上常常会遇到这样的情形：并不是粒子的全部微观运动都是准經典的，而只有对应于一部分自由度的运动是准經典的，同

① 为了避免誤解起見，我們再提醒一下：w_n(或 ρ)是能量的单調函数，因而絕不会在 $E=\bar{E}$ 处具有极大值。在 $E=\bar{E}$ 处具有很陡的极大值的是按能量的分布函数，这函数是由 w_n 和 $\frac{d\Gamma(E)}{dE}$ 的乘积得到的。

时对应于其余的自由度的运动却是量子的(例如，分子内部的原子运动具有量子的性质，而分子的平动可以是准經典的)。在这样的情形下，物体的能級可以写成依賴于"准經典的"坐标和动量的函数形式: $E_n = E_n(p, q)$，式中 n 代表确定"量子部分"运动的量子数的集合，对于量子部分的运动来讲，p, q 値起着参量的作用。于是吉布斯分布的公式可以写成形式

$$dw_n(p, q) = Ae^{-\frac{E_n(p, q)}{kT}} dp_{\text{經}} dq_{\text{經}}, \tag{28.8}$$

式中 $dp_{\text{經}} dq_{\text{經}}$是"准經典的"坐标和动量的微分的乘积。

最后，关于可以应用吉布斯分布来解决問題的范圍，必須作如下的解釋。我們凡是讲到吉布斯分布总是指的子系統的統計分布，它在事实上也正是如此。但是，重要的是：这个分布也可以十分有效地用来确定閉合物体的基本統計性质。事实上，像物体的热力学量或它的各个粒子的坐标和速度的几率分布这些性质，显然与我們把物体看成是閉合的还是看成是放在一个想像的恒溫器中无关(§7)。但是，在后一种情形下，物体变成了"子系統"，因而就可以把吉布斯分布直接应用于它了。在应用吉布斯分布时，閉合系統与非閉合系統的差别实际上只在考虑关于物体总能量的起伏这个兴趣較小的問題时才会出現。吉布斯分布給出一个不等于零的能量平均起伏，这个起伏对于一个处于媒质中的物体来說是具有实际意义的，但是对于一个閉合物体来說就是完全虛构的了，因为按照定义，閉合系統的能量是一个常数，因而不会发生起伏。

吉布斯分布实质上与微正则分布差别很小(同时利用吉布斯分布来进行具体計算也要方便得多)，由这一点也可以看出把吉布斯分布应用(在上述意义下)到閉合系統上去的可能性。实际上，粗略地說，微正则分布等于承认对应于物体的給定能量値的所有微观状态是等几率的。而正则分布是"散布"在能量値的一个間隔

內，但是，对于宏观物体来讲，这个間隔的寬度(能量平均起伏的数量級)是极为微小的。

§29. 麦克斯韦分布

在經典統計学的吉布斯分布公式中能量$E(p,q)$总是可以表示为两部分之和——动能和势能。其中的第一部分是原子的动量的二次函数①，而第二部分是它們的坐标的函数，并且这个函数的形式取决于物体內粒子的相互作用定律(如果有外場存在，則还依賴于外場)。如果把动能和势能分別表示为$K(p)$和$U(q)$，則$E(p,q)=K(p)+U(q)$，而几率$dw=\rho(p,q)dpdq$可以写成如下形式

$$dw=Ae^{-\frac{U(q)}{kT}-\frac{K(p)}{kT}}dp\,dq,$$

也就是說，几率被分为两个因子的乘积，其中的一个因子只依賴于坐标，而另一个因子只依賴于动量。这意味着：动量(或速度)的几率和坐标的几率是彼此独立的，其意义也就是說：动量的任何特定值絲毫也不影响坐标的任何特定值的几率，反之亦然。由此可見，动量的不同值的几率可以写成形式

$$dw_p=ae^{-\frac{K(p)}{kT}}dp, \tag{29.1}$$

而坐标的几率分布可以写成形式

$$dw_q=be^{-\frac{U(q)}{kT}}dq. \tag{29.2}$$

因为动量(对于坐标来說也是一样)的所有可能値的几率之和应当等于一，所以几率dw_p和dw_q应当各自归一化，也就是說，它們对該物体所有可能的动量値或坐标値的积分应当等于一。从这两个条件可以决定(29.1)和(29.2)中的常数a和b。

我們来研究动量的几率分布，同时再一次着重指出一个非常

① 假定我們使用笛卡儿坐标。

重要的事实：在經典統計学中，这种分布完全不依賴于系統內粒子的相互作用类型，也不依賴于外場的类型，因此这种分布可以表示成一种对于任何物体都能适用的形式①。

整个物体的动能等于包含在物体内的每个原子的动能之和，因而几率再次分解为許多因子的乘积，每一个因子只依賴于一个原子的动量。这又意味着：各个原子的动量的几率是彼此独立的，亦即其中任何一个原子的动量都絲毫不影响其它所有原子的动量的几率。因此可以把每个原子的动量的几率分布分别地写出来。

一个质量为m的原子的动能等于

$$\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m},$$

式中p_x, p_y, p_z是原子的动量在笛卡儿坐标中的分量，因而几率分布具有形式

$$dw_p=ae^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dp_xdp_ydp_z.$$

常数a由归一化条件来确定。借助于熟知的公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha x^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

我們得到：

$$a\iiint_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dp_xdp_ydp_z=a\left(\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{p^2}{2mkT}}dp\right)^3=$$

$$=a(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}=1.$$

由此得出$a=(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}$，最后我們得到动量的几率分布的形式为：

① 在量子統計学中，一般来讲，这个論断是不成立的。

$$dw_{\mathbf{p}}=\frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}dp_x dp_y dp_z. \qquad (29.3)$$

把动量变换为速度($\mathbf{p}=m\mathbf{v}$)，同样地可以写出相对于速度的分布为：

$$dw_{\mathbf{v}}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}dv_x dv_y dv_z. \qquad (29.4)$$

这就是所謂**麦克斯韦分布**(1860)*。应当指出，这个分布又分解为三个独立因子的乘积：

$$dw_{v_x}=\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}dv_x, \cdots, \qquad (29.5)$$

其中的每一个因子确定一个速度分量的几率分布。

如果物体是由分子构成的(例如，多原子气体)，那末除了单个原子具有麦克斯韦分布以外，分子的整体平动也具有这样的分布。这是因为，从分子的动能中可以把平动能量作为一项分离出来，結果就把所求的分布以(29.4)式的形式分离出来了，其中m应当理解为分子的总质量，而v_x, v_y, v_z应当理解为它的质心的速度分量。应当着重指出：分子平动的麦克斯韦分布之能够成立是与分子內部的原子运动(以及分子轉动)的性质无关的，这个結論包括原子运动必須用量子力学来描述的情形在内①。

(29.4)式是以“速度空間”中的笛卡儿坐标来表示的。如果从笛卡儿坐标变换到球坐标，我們就得到：

$$dw_{\mathbf{v}}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv. \qquad (29.6)$$

式中v是速度的絕对值，而θ和φ是确定速度方向的极角和方位

---

* 譯者注：J. C. Maxwell, *Phil. Mag.*, 19, 19(1860); 35, 129, 185(1868)。

① 显然，麦克斯韦分布对于悬浮在液体中的粒子的所謂布朗运动来讲也是正确的。

角。对角度进行积分，我們得到速度絕对值的几率分布为:

$$dw_v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \qquad (29.7)$$

有时采用速度空間中的圆柱坐标較为方便。这时

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_z^2+v_r^2)}{2kT}} v_r dv_r dv_z d\varphi, \qquad (29.8)$$

式中 v_z 是沿 z 軸的速度分量，v_r 是垂直于 z 軸的速度分量，而 φ 是决定 $\mathbf{v}_r$ 方向的角度。

我們来計算原子动能的平均值。根据平均值的定义并利用 (29.5)，我們求出速度的任意一个笛卡儿分量为[①]

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m}. \qquad (29.9)$$

---

① 我們在这里引入一些在应用麦克斯韦分布时經常遇到的

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$$

型的积分的值，以供以后参考。以 $\alpha x^2 = y$ 代入后得出

$$I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

式中 $\Gamma(x)$ 是 γ-函数。例如，如果 $n=2r$，$r>0$，则

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}},$$

式中 $(2r-1)!! = 1\cdot 3\cdot 5\cdots\cdots(2r-1)$。如果 $r=0$，则

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

如果 $n=2r+1$，则

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

对于同样的积分，如果积分是从 $-\infty$ 到 $+\infty$，那末在 n 是奇数的情形下它等于零，而在 n 是偶数的情形下它等于从 0 到 ∞ 的积分的两倍。

因此原子动能的平均値等于$\frac{3}{2}kT$。因而我們可以說：在經典統計学中物体的全部粒子的平均动能总是等于$\frac{3}{2}NkT$，其中N是原子的总数。

习 题

1. 試求速度絕对值的n次冪的平均值。

解 利用(29.7)，我們得到：

$$\overline{v^n}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^{n+2}\,dv=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

如果n是偶数($n=2r$)，那末

$$\overline{v^{2r}}=\left(\frac{kT}{m}\right)^r(2r+1)!!$$

如果$n=2r+1$，那末

$$\overline{v^{2r+1}}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}}(r+1)!$$

2. 試求速度的均方起伏。

解 我們有：

$$\overline{(\Delta v)^2}\equiv\overline{(v-\bar{v})^2}=\overline{v^2}-\bar{v}^2.$$

利用习題1中$n=1$和$n=2$的結果，我們求出：

$$\overline{(\Delta v)^2}=\frac{kT}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right).$$

3. 求原子动能的平均值、均方值和均方起伏。

解 利用习題1中的結果，得到

$$\bar{\varepsilon}=\frac{m}{2}\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT,\quad \overline{\varepsilon^2}=\frac{m^2}{4}\overline{v^4}=\frac{15}{4}(kT)^2,$$

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2}=\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2=\frac{3}{2}(kT)^2.$$

4. 試求原子动能的几率分布。

解

$$dw_\varepsilon=\frac{2}{\sqrt{\pi k^3T^3}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon.$$

5. 試求分子轉动角速度的几率分布。

解 按照与分子平动的情形相同的理由，(在經典統計学中)可以分别地写出每个分子的轉动的几率分布。把分子看成刚体(由于分子内部的原子振动很小，所以可以这样考虑)，它的轉动动能就等于

$$\varepsilon_{轉}=\frac{1}{2}(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2)=\frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right),$$

式中 I_1, I_2, I_3 是主轉动慣量，$\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ 是角速度在慣量主軸上的投影；而

$$M_1=I_1\Omega_1, \quad M_2=I_2\Omega_2, \quad M_3=I_3\Omega_3$$

是动量矩的分量，相对于角速度 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ 起着广义动量的作用。动量矩的归一化的几率分布为

$$dw_M=(2\pi kT)^{-\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2kT}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)}dM_1dM_2dM_3,$$

而角速度的几率分布为

$$dw_\Omega=(2\pi kT)^{-\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2kT}(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2)}d\Omega_1d\Omega_2d\Omega_3.$$

6. 試求分子的角速度和动量矩的均方絕对值。

解 利用上题所求出的分布，我們得到：

$$\overline{\Omega^2}=kT\left(\frac{1}{I_1}+\frac{1}{I_2}+\frac{1}{I_3}\right), \quad \overline{M^2}=kT(I_1+I_2+I_3).$$

§30. 振子的几率分布

我們来考虑一个物体，它的原子各相对于一定的平衡位置作微小的振动。这里所指的可以是晶体中原子的振动，也可以是气体分子中原子的振动(在后一种情形，分子的整体运动并不影响分子內的原子振动，因而也不会影响下面所得到的結果)。

大家从力学中知道，由任意个作微小振动的粒子所构成的系統的哈密頓函数(能量)可以表示成求和形式

$$E(p,q)=\frac{1}{2}\sum_\alpha(p_\alpha^2+\omega_\alpha^2q_\alpha^2),$$

式中 q_α 是振动的簡正坐标(在平衡点，$q_\alpha=0$)，$p_\alpha=\dot{q}_\alpha$ 是与它們对应的广义动量，而 ω_α 是振动頻率。換句話說，$E(p,q)$ 分解为許

多独立項之和，其中每一項对应于一个单独的簡正振动（或称为“振子”）。在量子力学中对于系統的哈密頓算符来讲也发生同样的情况，因此每一个振子独立地量子化了，并且系統的能級由和式

$$\sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha}\left(n_{\alpha}+\frac{1}{2}\right)$$

来表示（n_{α}是整数）。

由于这些情况，整个系統的吉布斯分布分解为許多独立因子的乘积，其中每一个因子各决定一个振子的統計分布。基于这种理由，在下面我們来考虑一个单独的振子。

我們来确定振子坐标 q①的几率分布（以后我們总是把表明振子号碼的角标 α 省略掉）。在經典統計学中这个問題的解决是十分簡单的：因为振子的势能是$\frac{1}{2}\omega^2q^2$，所以几率分布由下述公式給出：

$$dw_q = Ae^{-\frac{\omega^2q^2}{2kT}}dq,$$

由归一化条件确定 A 以后成为

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi kT}}e^{-\frac{\omega^2q^2}{2kT}}dq \tag{30.1}$$

（由于积分收斂得很快，所以对 dq 的积分可以把 $-\infty$ 到 $+\infty$ 为积分限来进行）。

現在我們在量子情形下来解决这个問題。設 $\psi_n(q)$是振子的定态波函数，相应的能級是

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

如果振子处于第 n 个状态，那末它的坐标的量子力学几率分布由平方 ψ_n^2 来决定（在振子的情形下，函数 ψ_n 是实数，因此我們

① 簡正坐标 q 的量綱是[厘米·克$^{\frac{1}{2}}$]。

可以直截写成 ψ_n^2 去代替模数平方 $|\psi_n|^2$)。如果用振子处于第 n 个状态的几率 w_n 去乘 ψ_n^2，然后对所有可能的状态求和，就得到所求的几率統計分布。

根据吉布斯分布，w_n 具有形式:

$$w_n = ae^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}},$$

式中 a 是常数。因此，我們得到公式

$$dw_q = adq\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}\psi_n^2, \tag{30.2}$$

当然，这个公式是同普遍公式(5.8)完全相符合的。

为了計算上式中的和式，可以应用下述方法。我們引入符号 $dw_q = \rho_q dq$，并求微商:

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}\psi_n\frac{d\psi_n}{dq}.$$

我們引入动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dq}$，并且考虑到振子的动量只在 $n\to n\pm 1$ 的跃迁中才具有不等于零的矩陣元①，于是可以写出:

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar}\hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar}(p_{n-1,n}\psi_{n-1} + p_{n+1,n}\psi_{n+1}) =$$

$$= \frac{\omega}{\hbar}(q_{n-1,n}\psi_{n-1} - q_{n+1,n}\psi_{n+1}).$$

式中我們利用了动量矩陣元和坐标矩陣元之間的关系式

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n}, \quad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}.$$

因此，我們得到:

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar}\left\{\sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n}\psi_n\psi_{n-1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - \right.$$

$$\left. - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}\right\},$$

① 例如，参看本教程第三卷“量子力学”，§21。

在第一个和式中我們变更一下求和角标的符号($n\to n+1$)，并注意到关系式

$$\varepsilon_{n+1}=\varepsilon_n+\hbar\omega,\quad q_{n+1,n}=q_{n,n+1},\quad q_{-1,0}=0,$$

我們就求出:

$$\frac{d\rho_q}{dq}=-\frac{2a\omega}{\hbar}(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})\sum_{n=0}^{\infty}q_{n,n+1}\,\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}.$$

用完全相似的方式我們可以求出等式

$$q\rho_q=a(1+e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})\sum_{n=0}^{\infty}q_{n,n+1}\,\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}.$$

比較这两个等式，我們得到方程式

$$\frac{d\rho_q}{dq}=-\left(\frac{2\omega}{\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)q\rho_q,$$

由此得出

$$\rho_q=\text{常数}\ \exp\left\{-q^2\frac{\omega}{\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}.$$

从归一化条件确定常数后，最后我們得到下列公式 (Bloch, 1932)*:

$$dw_q=\left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left\{-q^2\frac{\omega}{\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}dq. \tag{30.3}$$

由此可見，在量子的情形中，振子的不同坐标値的几率也是按照 $e^{-\alpha q^2}$ 形式的定律而分布的，但是数 α 同經典統計学比較起来具有不同的値。在 $\hbar\omega\ll kT$ 的极限情形下，量子化已經不起作用，这时公式(30.3)正如所希望的那样变成公式(30.1)。

在相反的极限情形 $\hbar\omega\gg kT$ 下，公式(30.3)变成

$$dw_q=\sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}}e^{-\frac{q^2\omega}{\hbar}}dq,$$

* 譯者注: F. Bloch, *Z. Physik*, **74**, 295(1932)。

这就是說，振子处于基态中，它的坐标几率分布是純粹的量子分布了[①]。这就相当于：在 $kT \ll \hbar\omega$ 时振子的振动实际上沒有被激发。

振子动量的几率分布可按照类似于 (30.3) 的方式写出来，而不必重新进行計算。这是因为：振子量子化的問題相对于坐标和相对于动量是完全对称的，因而振子在 p-表象中的波函数是同它通常的坐标波函数一致的$\left(\text{用}\frac{p}{\omega}\text{来代替 } q\right)$[②]。因此所求的分布为

$$dw_p=\left(\frac{1}{\pi\hbar\omega}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{p^2}{\hbar\omega}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}dp. \qquad (30.4)$$

在經典的极限情形下($\hbar\omega \ll kT$)，它变成通常的麦克斯韦分布

$$dw_p=(2\pi kT)^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{p^2}{2kT}}dp. \qquad (30.5)$$

§31. 吉布斯分布中的自由能

根据公式(7.9)，物体的熵可以用它的分布函数的对数的平均值来計算：

$$S=-k\,\overline{\ln w_n}.$$

把吉布斯分布(28.3)代入上式，我們得到：

$$S=-k\ln A+\frac{\bar{E}}{T},$$

由此得出 $k\ln A=\dfrac{(\bar{E}-TS)}{T}$。但是平均能量 $\bar{E}$ 正是我們在热力学中所了解的能量，因此 $\bar{E}-TS=F$，因而 $k\ln A=\dfrac{F}{T}$，这就是說，我們把分布的归一化常数直接同物体的自由能联系起来。

因此，吉布斯分布可以写成形式

① 这是振子基态波函数的模数平方。

② 参看本教程第三卷“量子力学”，§21，习题1。

$$w_n = e^{\frac{F-E_n}{kT}}, \tag{31.1}$$

这也就是它最常用的形式。用同样的方法，借助于(7.12)，我們得到在經典情形下的表达式

$$\rho = (2\pi h)^{-s} e^{\frac{F-E(p,q)}{kT}}. \tag{31.2}$$

分布(31.1)的归一化条件是

$$\sum_n w_n = e^{\frac{F}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = 1,$$

由此得出

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

取对数后，

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{31.3}$$

这个公式是吉布斯分布的热力学应用的基本公式。原則上它提供了計算任何物体的热力学函数的可能性，只要物体的能譜是已知的。

在(31.3)的对数符号后面的和式通常称为配分函数。它并不是別的，而就是算符 $e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}$ 的迹，式中 $\hat{H}$ 是該物体的哈密頓算符①:

$$Z \equiv \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \mathrm{Sp}(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}). \tag{31.4}$$

这种形式的写法其优点在于：可以利用任何完全的波函数系来計算迹。

在經典統計学中，可以由分布(31.2)的归一化条件得到类似

① 按照一般法則，$e^{-\hat{H}/kT}$ 应当理解为这样一个算符：它的本征函数同算符 $\hat{H}$ 的本征函数一致，而它的本征值等于 $e^{-E_n/kT}$。

的公式。但是,必須預先估計到下面的情况,这个情况在我們只对分布函数本身感兴趣、而沒有把归一化系数同物体的一定的定量特性(它的自由能)联系起来以前,一直是不重要的。例如,如果把两个相同原子的位置交换一下,那末在这样置换以后物体的微观状态由另一个相点来表示,这个相点是由原来的相点在把一个原子的坐标和动量与另一个原子的坐标和动量交换以后所得到的。另一方面,由于被置换的原子的等同性,物体的这两个状态在物理上是等同的。由此可見,与物体的同一个物理上的微观状态相对应的,在相空間中有一系列的点。但是在把分布函数(31.2)进行积分时,每一个状态当然只应該計算一次①。換句話說,我們在相空間内进行积分的区域,必須是只与物体的物理上不同的状态相对应的那一部分区域;我們在积分号上加一撇来表明这种情况。

因此,我們得到公式:

$$F=-kT\ln\int' e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}d\Gamma; \tag{31.5}$$

在这里和以后在类似的情形下,我們总是用 $d\Gamma$ 来代表相空間体积元除以 $(2\pi\hbar)^s$:

$$d\Gamma=\frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{31.6}$$

于是求和形式的量子的配分函数(31.3)被(31.5)中积分形式的配分函数所代替。在§29中已經指出,經典的能量 $E(p,q)$ 总是可以表示成动能 $K(p)$ 与势能 $U(q)$ 之和的形式。动能是动量的二次函数,因而对动量的积分可以在普遍形式下积分出来。因此关

① 如果把經典的配分函数看作是量子的配分函数的极限,这个情况就变得特别明显。后者是按所有不同的量子态进行求和的,因而根本不会发生什么問題(必須注意:由于波函数对称性的量子力学原則,量子态根本不会由于相同粒子的置换而发生变化)。

从純粹經典的观点来看,其所以有必要这样来理解配分函数,原因在于:否則統計权重的可乘性就会被破坏,从而熵和其它热力学量的可加性也被破坏了。

于計算配分函数的問題实际上归結为怎样把函数 $e^{-\frac{U(q)}{kT}}$ 对坐标积分出来的問題。

在实际計算配分函数时，为了方便起見，通常是扩大积分的区域，同时引入相应的修正因子。例如，設所討論的是由 N 个相同原子所构成的气体。这时可以独立地对每个原子的坐标进行积分，并把积分区域扩展到气体所占据的整个体积；但是，所得到的結果必須用 N 个原子的可能置换的数目去除，即除以 $N!$。换句話說，可以用对整个相空間的积分除以 $N!$ 来代替积分 $\int'$：

$$\int' \cdots d\Gamma = \frac{1}{N!}\int \cdots d\Gamma. \tag{31.7}$$

对于 N 个相同分子所构成的气体，也可以用类似的方法来扩展积分区域：对每一个分子作为一个整体的坐标（分子质心的坐标）所进行的积分都是独立地积遍整个体积的，而对分子內部原子坐标所进行的积分则只在每个分子內积遍它本身所有的"体积"（也就是說，积分只遍及这样一个小区域：在这个区域內构成分子的原子被发现的几率不是太小）；这样做以后，必須再把积分除以 $N!$。

习　題

1. 物体的粒子間的相互作用势能是它們坐标的 n 次齐次函数。試应用相似性的考慮，确定出这种物体的自由能在經典統計学中应取何种形式。

解　在配分函数

$$Z = \int' e^{-\frac{E(p)+U(q)}{kT}} d\Gamma$$

中，把所有的 q 用 λq 来代替，把所有的 p 用 $\lambda^{\frac{n}{2}} p$ 来代替（其中 λ 是任意常数）。如果同时用 $\lambda^n T$ 来代替 T，則被积式保持不变。但是，对坐标进行积分的积分限改变了——积分区域的綫度改变 $\frac{1}{\lambda}$ 倍，这使得体积相应地改变 λ^{-3} 倍；要使积分限保持不变，那末必須同时用 $\lambda^3 V$ 来代替 V。經过所有这些代

换以后，由于 $d\Gamma$ 中的自变量($s=3N$ 个坐标和同样数目的动量；N 是物体中的粒子数)的变换，积分被乘上一个 $\lambda^{3N\left(1+\frac{n}{2}\right)}$ 因子。因此，我們得出結論：在

$$V\to\lambda^3 V,\quad T\to\lambda^n T$$

的代换下，配分函数的变换为

$$Z\to\lambda^{3N\left(1+\frac{n}{2}\right)}Z.$$

具有这些性质的函数 $Z(V,T)$ 的最普遍的形式为

$$Z=T^{3N\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)}f(VT^{-\frac{3}{n}}),$$

式中 f 是单变量的一个任意函数.

由此我們求出形式为由(3.13)和定义(3.14)

$$F=-3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NkT\ln T+NT\varphi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right) \tag{1}$$

的自由能表达式，其中总共只包含一个未知的单变量函数(N 这个数在(1)式的第二项中是这样引入的，以使得 F 具备应有的可加性)。

2. 設宏观物体中粒子間的相互作用势能是它們坐标的 n 次齐次函数，試推导出这种宏观物体的維里定理。

解 仿照力学中推导維里定理的方法[①]，我們来計算和式 $\Sigma\mathbf{rp}$ 对时間的微商，其中 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{p}$ 为物体中諸粒子的位置矢徑和动量。注意到 $\dot{\mathbf{r}}=\frac{\partial K(p)}{\partial\mathbf{p}}$，并且 $K(p)$ 是动量的二次齐次函数，我們得到

$$\frac{d}{dt}\sum\mathbf{rp}=\sum\mathbf{p}\frac{\partial K(p)}{\partial\mathbf{p}}+\sum\mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}=2K(p)+\sum\mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}.$$

物体的粒子在空間的有限区域内运动，其速度不会趋向于无穷大。因此 $\sum\mathbf{rp}$ 这个量是有限的，因而它对时間的微商的平均值变为零，即

$$2K+\overline{\sum\mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}}=0$$

(式中 $K=\overline{K(p)}$)。微商 $\dot{\mathbf{p}}$ 由作用到物体粒子上的力所决定。在对所有的粒子求和时，必須考慮到：除了这些粒子彼此間的相互作用力以外，还有从物体周圍各方面(遍及物体的整个表面)作用到物体上的力：

$$\overline{\sum\mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}}=-\overline{\sum\mathbf{r}\frac{\partial U(q)}{\partial\mathbf{r}}}-P\oint\mathbf{r}\,d\mathbf{f}=-nU-3PV$$

① 例如，参看本教程第一卷"力学"，§10。

(其中我們已把面积分变换为体积分,并注意到 $\operatorname{div}\mathbf{r}=3$)。因此,我們得到

$$2K-nU-3PV=0,$$

引入总能量 $E=U+K$ 后,我們得到:

$$(n+2)K=nE+3PV. \tag{2}$$

这就是我們所求的定理。它不仅在經典理論中是正确的,而且在量子理論中也是正确的。在經典的情形下,平均动能 $K=\frac{3}{2}NkT$,因而关系式(2)給出:

$$E+\frac{3}{n}PV=3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NkT. \tag{3}$$

由习题1中所求得的自由能表达式(1)出发,也可以推导出这个公式。

在粒子按照庫侖定律相互作用的情形下($n=-1$),我們从(2)式得到:

$$K=-E+3PV.$$

这个关系式是相对論关系式①

$$E-3PV=\sum mc^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

的极限情形,式中的能量 E 还包括物体中粒子的靜止能量在內。

§ 32. 热力学微扰理論

在具体計算热力学量时,常常有这样的情况:从物体的能量 $E(p,q)$ 中可以分离出一些較小的項来,这些項在零級近似下可以忽略不計。例如,物体的粒子在外場中的势能就可以起这种微小項的作用(关于在什么条件下可以使我們认为哪些項很小的問題,参看下面)。

在这一类情况下可以发展一种計算热力学量的"微扰理論"(Peierls, 1933)*。我們首先指出在經典吉布斯分布可以应用的情形下怎样来进行这种計算。

我們把能量 $E(p,q)$ 写成形式

---

① 参看本教程第二卷"場論"第三版,§35,公式(35.7)。

* 譯者注:R. E. Peierls, *Z. Physik*, **80**, 763(1933)。

$$E(p,q)=E_0(p,q)+V(p,q), \qquad (32.1)$$

式中 V 是微小的項。为了計算物体的自由能，我們写出：

$$e^{-\frac{F}{kT}}=\int' e^{-\frac{E_0(p,q)+V(p,q)}{kT}}d\Gamma\cong$$

$$\cong\int' e^{-\frac{E_0}{kT}}\left(1-\frac{V}{kT}+\frac{V^2}{2(kT)^2}\right)d\Gamma, \qquad (32.2)$$

并且在按 V 的冪次的展开式中，我們在这里和以后都只限于取到二次項，因为我們的目的只在于計算一級近似和二級近似的修正。取对数并把对数也展开成級数，在同样的精确度下我們有：

$$F=F_0+\int'\left(V-\frac{V^2}{2kT}\right)e^{\frac{F_0-E_0(p,q)}{kT}}d\Gamma+$$

$$+\frac{1}{2kT}\left[\int' Ve^{\frac{F_0-E_0(p,q)}{kT}}d\Gamma\right]^2,$$

式中 F_0 代表在 $V=0$ 时計算出来的"未被微扰的"自由能。

上式中所得到的几个积分是利用"未被微扰的"吉布斯分布来計算的各个相应量的平均值。我們在字母上划一横綫来表示这样的平均，并注意到 $\overline{V^2}-\overline{V}^2=\overline{(V-\overline{V})^2}$，最后我們写出

$$F=F_0+\overline{V}-\frac{1}{2kT}\overline{(V-\overline{V})^2}. \qquad (32.3)$$

由此可見，对自由能的一級近似的修正就直截等于微扰能量 V 的平均值。二級近似的修正总是負的，并且由 V 偏离其平均值 $\overline{V}$ 的均方偏差来决定。特别是，如果平均值 $\overline{V}$ 变成零，那末由于微扰的結果自由能减小了。

把(32.3)中的二次項与一次項进行比較，就使我們能够闡明上述微扰法的适用条件。这时必須注意到：平均值 $\overline{V}$ 和均方值 $\overline{(V-\overline{V})^2}$ 粗略地讲二者都与粒子数成正比(参看§2中关于宏观物体热力学量的均方起伏的討論)。因此我們可以把所求的条件表

述为：屬于一个粒子的微扰能量应当比 kT 小得多①。

現在我們对量子的情形来进行类似的計算。代替(32.1)，在这里必須写出相应的哈密頓算符的表达式：$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$。根据微扰的量子理論，被微扰系統的能級在精确到二級近似修正时的表达式为②

$$E_n=E_n^{(0)}+V_{nn}+\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}, \qquad (32.4)$$

式中 $E_n^{(0)}$ 是未被微扰的能級(假定是非簡幷的)；求和符号上的一撇表示应該把 $m=n$ 的項去掉。

必須把这个表达式代入公式

$$e^{-\frac{F}{kT}}=\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

幷且像上面所进行的那样把它展开。經过簡单的計算得到下面的結果：

$$F=F_0+\sum_n V_{nn}w_n+\sum_n\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}w_n-$$
$$-\frac{1}{2kT}\sum_n V_{nn}^2 w_n+\frac{1}{2kT}\left(\sum_n V_{nn}w_n\right)^2. \qquad (32.5)$$

式中 $w_n=e^{\frac{F_0-E_n^{(0)}}{kT}}$ 是“未被微扰的”吉布斯分布。对角綫矩陣元 V_{nn} 幷不是别的，而就是微扰能量 V 在該(第 n 个)量子态的平均值。因此和式

$$\sum_n V_{nn}w_n$$

---

① 在把(32.2)中的被积式展开时，我們是按 $\frac{V}{kT}$ 这个量来展开的，$\frac{V}{kT}$ 与粒子数成正比，因而严格地讲，它絕不是很小的。但是，取对数幷把对数再一次展开后，就使得一些大的項相互約掉了，結果所得到的就是按微小量展开的冪級数。

② 参看本教程第三卷“量子力学”，§38。

是 V 的整个的平均值——既对物体的量子态进行了平均，又按不同量子态的("未被微扰的")統計分布进行了平均。这样的平均我們用字母上划一横来表示；我們求出对自由能的一級近似修正等于 $\overline{V}$——这个結果在形式上与上面所得到的經典結果是一致的。

可以把公式(32.5)改写成形式

$$F=F_0+\overline{V}_{nn}-\frac{1}{2}\sum_n\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2(w_m-w_n)}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}-$$

$$-\frac{1}{2kT}\overline{(V_{nn}-\overline{V}_{nn})^2}. \qquad (32.6)$$

在这个表达式中，所有的二次項都是負的(因为 w_m-w_n 与 $E_n^{(0)}-E_m^{(0)}$ 同号)。因此在量子的情形中，对自由能的二級修正也总是負的。

像經典的情形一样，这个方法能够适用的条件也是要求(屬于一个粒子的)微扰能量比 kT 小得多。但是大家知道，通常的量子力学微扰理論(給出 E_n 的表达式 (32.4))能够适用的条件是要求微扰的矩陣元比相应的能級之差小得多；粗略地說，微扰能量应該比那些彼此間允許发生跃迁[①]的能級之差小得多。

这两个条件絕不是彼此一致的——因为溫度与物体的能級沒有任何关系。可能出現这样的情況：微扰能量比 kT 是小得多，但同时比几个起主要作用的能級之差却并不很小，或者甚至于大得多。在这种情况下，热力学量的微扰理論(即公式(32.6))可以应用，但是能級本身的微扰理論(即公式(32.4))則不能应用了；换句話說，公式(32.6)所表示的展开式的收斂性范圍可能比推导(32.6)所根据的展开式(32.4)的收斂性范圍要寬一些。当然，相反的情形(在足够低的溫度下)也是可能的。

如果不仅微扰能量比 kT 小得多，而且能級之差也比 kT 小得

① 一般来讲，这是一些使得物体中只有少数粒子的状态发生变化为跃迁。

多，那末公式(32.6)就可以大大簡化。把(32.6)中的 w_m-w_n 按 $\frac{(E_n^{(0)}-E_m^0)}{kT}$ 的冪次展开，在这种情形下我們得到：

$$F=F_0+\overline{V}_{nn}-\frac{1}{2kT}\left[\sum_m{}' \overline{|V_{nm}|^2}+\overline{(V_{nn}-\overline{V}_{nn})^2}\right].$$

但是按照矩陣乘法規則，我們有：

$$\sum_m{}' |V_{nm}|^2+V_{nn}^2=\sum_m |V_{nm}|^2=\sum_m V_{nm}V_{mn}=(V^2)_{nn},$$

因而我們得到形式上与公式(32.3)一致的表达式。由此可見，在这种情形下，量子力学的公式形式上变換到經典的公式。

§33. 按 h 的冪次展开式

公式(31.5)实质上是自由能的量子力学表达式(31.3)在准經典情形下按 h 的冪次展开的級数中的第一項，也就是主要的一項。展开式中其次的一項不等于零，計算这一項也是很有意义的(Wigner, Uhlenbeck, Gropper, 1932)。

关于計算自由能的問題归結为計算配分函数。为此目的，我們利用配分函数就是算符 $e^{-\lambda\hat{H}}$ 的迹这一事实(参看(31.4))；为了使后面一些繁复的式子写起来簡单起見，我們引入符号 $\lambda=\frac{1}{kT}$。

算符的迹可以借助于任何一个完全的正交归一化波函数系来进行計算。为了方便起見，我們可以选擇 N 个彼此不相互作用的粒子所构成的系統在某个很大的(但是是有限的)体积 V 中的自由运动的波函数来作为这样的波函数系。这种波函数具有形式

$$\psi_p=\frac{1}{\sqrt{V^N}}e^{\frac{i}{\hbar}\sum_i p_i q_i},\tag{33.1}$$

式中 q_i 是粒子的笛卡儿坐标，而 p_i 是它們相应的动量；編号的角标取 $i=1,2,\cdots,s$ 的值，其中 $s=3N$ 是 N 个粒子所构成的系統的

自由度数。

下面的計算对于由相同的或不同的粒子(原子)所构成的系統同样适合。为了以普遍的形式考慮到粒子可能是不同的，我們对粒子的质量也写上表征自由度的編号的角标：m_i(自然，对应于同一个粒子的三个 m_i 值总是相同的)。

在物体內相同粒子的存在使得在量子理論中必需考慮所謂交換效应。首先，这就意味着：波函数(33.1)对粒子的坐标来說应該是对称的或者是反对称的——視粒子遵循那一种統計而定。但是，实际上这个效应只是使得在自由能中出現一个指数型的小項，因而沒有必要考慮。此外，粒子的量子力学等同性影响到怎样对粒子的不同动量值进行求和的方法——在下面，例如在計算量子理想气体的配分函数时，我們就要遇到这个問題。这个效应导致在自由能中出現一个 $\hbar$ 三次方的項(見下面)，因而也不影响我們在这里所要計算的 $\hbar^2$ 項。由此可見，我們在計算时可以完全不必考慮任何交換效应。

在(33.1)的每一个波函数中，动量 p_i 有确定的常数值。每个 p_i 的全部可能值形成一个稠密的不連續的序列(两个相邻值之間的距离与系統所占据的体积的綫度成反比)①。因此矩陣元 $(e^{-\lambda\hat{H}})_{pp}$ 对全部可能的动量值的求和可以用对 $dp=dp_1dp_2\cdots dp_s$ 的积分来代替，同时要考慮到"占据"在相空間体积 $V^N dp$ 內(每个粒子在体积 V 內的全部坐标值和在 dp 中的动量值)的量子态数等于

$$\frac{V^N dp}{(2\pi\hbar)^s}.$$

我們引入符号

$$I=e^{-\frac{i}{\hbar}\sum_i p_i q_i}\, e^{-\lambda\hat{H}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\sum_i p_i q_i}. \tag{33.2}$$

① 參看本教程第三卷"量子力学"，§20(关于粒子在势阱中运动的习題)。

把它对所有的坐标进行积分，就得到我們所感兴趣的矩陣元：

$$(e^{-\lambda\hat{H}})_{pp}=\frac{1}{V^N}\int Idq. \tag{33.3}$$

由此再对动量进行积分，就得到所寻求的配分函数。所以，总之我們应該把 I 遍及整个相空間进行积分，更确切些說，应該遍及相空間內对应于物体的物理上不同状态的区域进行积分，其理由已在 § 31 中闡明；如同在 § 31 中一样，我們用积分号上加一撇来表明这个情况：

$$Z\equiv\sum_n e^{-\lambda E_n}=\int' Id\Gamma. \tag{33.4}$$

首先我們来計算 I 这个量，方法如下。我們来求微商 $\frac{\partial I}{\partial\lambda}$。注意到

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}e^{-\lambda\hat{H}}=-\hat{H}e^{-\lambda\hat{H}},$$

我們求得：

$$\frac{\partial I}{\partial\lambda}=-e^{-\frac{i}{\hbar}\Sigma p_i q_i}\hat{H}(e^{\frac{i}{\hbar}\Sigma p_i q_i}I).$$

我們来展开方程式的右边，为此要利用物体的哈密頓算符的显示形式：

$$\hat{H}=\sum_i\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}+U=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i\frac{1}{m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2}+U, \tag{33.5}$$

式中 $U=U(q_1,q_2,\cdots,q_s)$ 是物体內全部粒子的相互作用势能。借助于(33.5)，并經过簡单的計算后，我們得到有关 I 的下述方程式：

$$\frac{\partial I}{\partial\lambda}=-E(p,\ q)I+\sum_i\frac{\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{2i}{\hbar}p_i\frac{\partial I}{\partial q_i}+\frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2}\right), \tag{33.6}$$

式中

$$E(p,\ q)=\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}+U$$

是物体能量的通常的經典表达式。

显然，我們有：当 $\lambda=0$ 时，$I=1$——上述方程式(33.6)应該在这个条件下来求解。以

$$I=e^{-\lambda E(p,q)}\chi \tag{33.7}$$

代入方程式，它就变成如下的形式：

$$\frac{\partial\chi}{\partial\lambda}=\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left[-\frac{2i\lambda p_i}{\hbar}\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi+\frac{2ip_i}{\hbar}\frac{\partial\chi}{\partial q_i}-\right.$$
$$\left.-\lambda\chi\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}+\lambda^2\chi\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2-2\lambda\frac{\partial\chi}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}+\frac{\partial^2\chi}{\partial q_i^2}\right], \tag{33.8}$$

其边界条件为：当 $\lambda=0$ 时，$\chi=1$。

由于考虑到我們所求的是 $\hbar$ 的冪級数，我們用逐次近似法来解方程式(33.8)：

$$\chi=1+\hbar\chi_1+\hbar^2\chi_2+\cdots, \tag{33.9}$$

式中的 χ_1, χ_2, …当 $\lambda=0$ 时都等于 0。把这个展开式代入方程式(33.8)，并把不同 $\hbar$ 冪次的項分离开来，我們得到方程式

$$\frac{\partial\chi_1}{\partial\lambda}=-i\lambda\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial\chi_2}{\partial\lambda}=\sum_i \frac{1}{2m_i}\left[-2i\lambda p_i\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi_1+2ip_i\frac{\partial\chi_1}{\partial q_i}-\lambda\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}+\lambda^2\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right].$$

从第一个方程式确定 χ_1，然后从第二个方程式确定 χ_2。經过簡单的計算后我們得到：

$$\left.\begin{aligned}
\chi_1&=-\frac{i\lambda^2}{2}\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},\\
\chi_2&=-\frac{\lambda^4}{8}\left(\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2+\frac{\lambda^3}{6}\sum_i\sum_k \frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i\partial q_k}+\\
&\quad+\frac{\lambda^3}{6}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2-\frac{\lambda^2}{4}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}.
\end{aligned}\right\} \tag{33.10}$$

所求的配分函数(33.4)等于积分

$$Z=\int'(1+\hbar\chi_1+\hbar^2\chi_2)e^{-\lambda E(p,q)}d\Gamma. \qquad (33.11)$$

很容易看出:在这个积分中 $\hbar$ 的一次项变成0。这是因为,这一项的被积函数 $\chi_1 e^{-\lambda E(p,q)}$ 是动量的奇函数($E(p,q)$是动量的二次函数,而χ_1按照(33.10)是动量的綫性函数),因而在对动量进行积分后变为零。由此可見,我們可把(33.11)改写为形式

$$Z=(1+\hbar^2\overline{\chi_2})\int' e^{-\lambda E(p,q)}d\Gamma,$$

式中我們引入了按經典吉布斯分布的平均值 $\overline{\chi}_2$:

$$\overline{\chi}_2=\frac{\int'\chi_2 e^{-\lambda E(p,q)}d\Gamma}{\int' e^{-\lambda E(p,q)}d\Gamma}.$$

把配分函数的这个表达式代入公式(31.3),我們求得自由能为:

$$F=F_{經典}-\frac{1}{\lambda}\ln(1+\hbar^2\overline{\chi_2}),$$

或者在同样的精确程度下,

$$F=F_{經典}-\frac{\hbar^2}{\lambda}\overline{\chi_2}. \qquad (33.12)$$

在这里我們用 $F_{經典}$ 来代表經典統計学中的自由能表达式(公式(31.5))。

由此可見,在自由能的展开式中紧接着經典項之后的是 $\hbar$ 的二次項。这个情况不是偶然的。我們曾用逐次近似法求解方程式(33.8),而量子常数只以 $i\hbar$ 的形式出現在該方程式中;因此所得到的展开式也是按 $i\hbar$ 的冪次的展开式。自由能是实数,所以在自由能中只能出現 $i\hbar$ 的实数冪次。因此在这里所推导出来的自由能展开式(不考虑交换效应)是按 $\hbar$ 的偶次冪的展开式。

我們剩下的問題是計算平均值$\overline{\chi_2}$。在§29中我們看到:在經

典統計学中坐标的几率分布和动量的几率分布是彼此独立的。因此对动量的平均和对坐标的平均可以分别进行。

显然,两个不同的动量的乘积其平均值等于零: $\overline{p_i p_k}=\bar{p}_i\bar{p}_k=0$, 而平方 $\overline{p_i^2}$ 的平均值等于 $\frac{m_i}{\lambda}$。因此可以写成:

$$\overline{p_i p_k}=\frac{m_i}{\lambda}\delta_{ik},$$

式中当 $i=k$ 时, $\delta_{ik}=1$, 当 $i\neq k$ 时, $\delta_{ik}=0$。对动量进行平均时利用这一公式, 我們就得到 $\bar{\chi}_2$ 的表达式如下:

$$\bar{\chi}_2=\frac{\lambda^3}{24}\sum_i\frac{1}{m_i}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}-\frac{\lambda^2}{12}\sum_i\frac{1}{m_i}\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}. \tag{33.13}$$

这两項可以合并为一項, 因为其中所包含的平均值由关系式

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}=\lambda\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2} \tag{33.14}$$

联系着。这个等式的正确性是很容易证明的, 只要注意到

$$\int\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\,e^{-\lambda U}dq_i=\frac{\partial U}{\partial q_i}e^{-\lambda U}\Big|+\lambda\int\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 e^{-\lambda U}dq_i.$$

在計算 $\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}$ 时, 右边的第一項給出了代表表面效应的表达式, 第二項給出体积效应; 由于物体是宏观的, 第一項同給出体积效应的第二項比較起来完全可以忽略不計。

把这样得到的 $\bar{\chi}_2$ 的表达式代入公式(33.12), 并以 $\frac{1}{kT}$ 代替 λ, 我們最后得到自由能的表达式如下:

$$F=F_{\text{經典}}+\frac{\hbar^2}{24(kT)^2}\sum_i\frac{1}{m_i}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}. \tag{33.15}$$

我們看到, 对經典值的修正总是一个正的量, 它由作用到粒子上的力的均方值来决定。这个修正随着粒子质量的增加和温度的升高而减小。

根据以上所述，在这里所推导出来的展开式的再下面一項应当是四次項。这个情况使我們可以完全独立地来計算 h^3 項，在自由能中出現的 h^3 項是由于粒子的量子力学等同性使得对动量的求和具有某些特点的緣故。这一項在形式上与对理想气体进行类似計算时所引起的修正項相同，因而由公式(55.14)

$$F^{(3)}=\pm\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2g}\frac{N^2h^3}{V(kT)^{\frac{1}{2}}m^{\frac{3}{2}}}\tag{33.16}$$

(对于 N 个相同粒子所构成的物体)所决定。正号屬于費密統計的情形，負号屬于玻色統計的情形，g 是遍及电子动量矩和原子核动量矩二者所有的可能取向的总簡并度。

所得到的这些公式也可以用来求出物体內原子的坐标和动量的几率分布函数中的修正項。根据在 §5 中所得到的普遍結果，把 I 对 dq 积分后就得到动量的几率分布(参看(5.10))：

$$dw_p=\text{常数}\,dp\int I\,dq.$$

在 I 中的 $\chi_1e^{-\lambda E(p,q)}$ 一項包含对坐标的全微商，并且在对坐标积分后給出的量代表表面效应，因而可以忽略不計。因此，我們有：

$$dw_p=\text{常数}\,e^{-\lambda\sum\limits_i\frac{p_i^2}{2m_i}}dp\int(1+h^2\chi_2)e^{-\lambda U}dq.$$

在 χ_2 的表达式(33.10)中的第三項和第四項在对坐标积分后給出一个微小的常数項(不包含动量)，它在这一近似中可以忽略不計。把因子 $\int e^{-\lambda U}dq$ 归并到常系数中去，我們得到：

$$dw_p=\text{常数}\,e^{-\lambda\sum\limits_i\frac{p_i^2}{2m_i}}\left[1-h^2\frac{\lambda^4}{8}\sum_i\sum_k\frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}}+\right.$$
$$\left.+h^2\frac{\lambda^3}{6}\sum_i\sum_k\frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\overline{\frac{\partial^2U}{\partial q_i\partial q_k}}\right]dp.$$

式中所包含的平均值由关系式

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k}} = \lambda \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}}$$

联系着(与(33.14)类似)。因此我們有:

$$dw_p = 常数 e^{-\lambda \sum\limits_i \frac{p_i^2}{2m_i}} \left[1 + \frac{\hbar^2 \lambda^4}{24} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}}\right] dp. \quad (33.17)$$

在(33.17)中我們可以把方括号用相应的指数表达式来代替,而精确度不变;于是可以把这个表达式最后改写成下述形式:

$$dw_p = 常数 \exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24(kT)^3} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}}\right]\right\} dp. \quad (33.18)$$

因此,我們看到:对經典的动量分布函数的修正归結为把动量的一个二次式附加到指数中的动能上去,这个二次式的系数依賴于物体中粒子的相互作用定律。

如果我們希望求得对于任意一个动量 p_i 的几率分布,就必须把(33.17)对所有其余的动量进行积分。在这样积分以后,所有带平方 p_k^2 $(k \neq i)$ 的項給出这样一些常数:这些常数比1小得多而可以忽略不計,而所有带不同动量乘积的項在积分以后变为零。結果我們求出(仍旧把它变为指数形式):

$$dw_{p_i} = 常数 \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}\left[1 - \frac{\hbar^2}{12 m_i (kT)^3} \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}\right]\right\} dp_i. \quad (33.19)$$

我們看到:所得的分布和麦克斯韦分布之間的差别只在于相当于用一个較高的"有效温度"去代替眞正的温度 T:

$$dw_{p_i} = 常数 \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_i kT_{有效}}\right\} dp_i,$$

式中

$$T_{有效}=T+\frac{\hbar^2}{12m_i k^3T^2}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}.$$

用类似的方法可以把修正的坐标分布函数計算出来。在把 I 对动量进行积分以后，就求得坐标的分布函数:

$$dw_q=常数dq\int I\ dp.$$

利用类似于获得(33.13)式的計算，使我們得出如下的結果:

$$dw_q=常数e^{-\lambda U}\left[1+\frac{\hbar^2\lambda^3}{24}\sum_i\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2-\frac{\hbar^2\lambda^2}{12}\sum_i\frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right]dq,$$

写成指数形式，即:

$$dw_q=常数\exp\left\{-\frac{1}{kT}\left[U-\frac{\hbar^2}{24(kT)^2}\sum_i\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\hbar^2}{12kT}\sum_i\frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right]\right\}dq. \qquad (33.20)$$

§ 34. 轉动物体的吉布斯分布

关于轉动物体的热力学关系式的問題已經在 § 26 中考虑过了。現在我們来闡明：应該怎样来表述轉动物体的吉布斯分布；这样就可以完全解决关于轉动物体的統計性质的問題。至于匀速平动，那末在 § 26 中已經指出，由于伽利略相对性原理，它对統計性质只起着无关紧要的影响，因而不需要特别加以考虑。

在随着物体一起轉动的坐标系中，通常的吉布斯分布是正确的；在經典統計学中，

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left\{\frac{F'-E'(p,q)}{kT}\right\}, \qquad (34.1)$$

式中 $E'(p,q)$是物体在这个坐标系中的能量，它是物体粒子的坐标和动量的函数，而 F' 是物体在这个坐标系中的自由能(但是它絕不同于靜止物体的自由能)。能量 $E'(p,q)$和靜止坐标系中的

能量 $E(p,q)$之間的关系式为

$$E'(p,q)=E(p,q)-\Omega\mathbf{M}(p,q), \tag{34.2}$$

式中 Ω 是轉动角速度，而 $\mathbf{M}(p,q)$是物体的动量矩(見§26)。把(34.2)代入(34.1)，我們求出轉动物体的吉布斯分布的形式为[①]

$$\rho=(2\pi h)^{-s}\exp\left\{\frac{F'-E(p,q)+\Omega\mathbf{M}(p,q)}{kT}\right\}. \tag{34.3}$$

在經典統計学中，轉动物体的吉布斯分布也可以用另一种形式来表示。为此，我們利用物体能量在轉动坐标系中的下述表达式：

$$E'=\sum\frac{mv'^2}{2}-\frac{1}{2}\sum m[\Omega\mathbf{r}]^2+U, \tag{34.4}$$

式中 $\mathbf{v}'$ 是粒子相对于轉动坐标系的速度，而 $\mathbf{r}$ 是粒子的矢徑（見第92頁的底注，公式(2))。不依賴于 Ω 的那部分能量我們用

$$E_0(\mathbf{v}',\mathbf{r})\sum=\frac{mv'^2}{2}+U \tag{34.5}$$

来表示，于是得到吉布斯分布的形式为

$$\rho=(2\pi h)^{-s}\exp\left\{\frac{F'-E_0(\mathbf{v}',\mathbf{r})+\frac{1}{2}\Sigma m[\Omega\mathbf{r}]^2}{kT}\right\}$$

函数 ρ 决定处于相空間体积元

$$dx_1dy_1dz_1\cdots dp'_{1x}dp'_{1y}dp'_{1z}\cdots$$

中的几率，其中 $\mathbf{p}'=m\mathbf{v}'+m[\Omega\mathbf{r}]$是物体粒子的动量(見第92頁的底注，公式(1))。由于对动量求微分时坐标应該看作为常数，所以 $d\mathbf{p}'=md\mathbf{v}'$，我們也可以用粒子的坐标和速度来表示几率分布：

$$dw=C\exp\left\{\frac{F'}{kT}-\frac{1}{kT}\left[E_0(\mathbf{v}',\mathbf{r})-\sum\frac{m}{2}[\Omega\mathbf{r}]^2\right]\right\}\times$$
$$\times dx_1dy_1dz_1\cdots dv'_{1x}dv'_{1y}dv'_{1z}\cdots, \tag{34.6}$$

为了簡单起見，我們在这里把 $(2\pi h)^{-s}$ 这个因子同所有粒子质量

① 分布(34.3)，像通常的吉布斯分布一样，是同§4中由刘維定理（公式(4.2))出发所得到的結果完全符合的：分布函数的对数是物体的能量和动量矩的綫性函数。

的乘积(由于把动量微分变换为速度微分而出現的)一起用 C 来表示。

对静止的物体我們有

$$dw = C\exp\left\{\frac{F - E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{kT}\right\} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \cdots, \quad (34.7)$$

式中 $E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$的表达式与(34.5)相同——不过現在是静止坐标系中的速度的函数。因此,我們看到,轉动物体按坐标和速度的吉布斯分布与静止物体的吉布斯分布之間的区别只在于附加了一項势能,它等于

$$-\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2.$$

換句話說,对物体的統計性质来說,轉动相当于出現一个对应于离心力的外力場。科里奥利力則并不影响这些性质。

但是,必須着重指出:上面的結論只适用于經典統計学。在量子的情形下,对于轉动物体应該用类似于(34.3)式的統計算符表达式

$$\hat{w} = e^{\frac{(F' - \hat{H} + \mathbf{\Omega}\hat{\mathbf{M}})}{kT}} \quad (34.8)$$

才是正确的。形式上可以把这个算符化成对应于(34.6)的形式,这时速度 $\mathbf{v}'$ 由算符 $\hat{\mathbf{v}}' = \frac{\hat{\mathbf{P}}'}{m} - [\mathbf{\Omega r}]$来代替。但是这个矢量算符不像静止坐标系中的速度算符 $\hat{\mathbf{v}}$ 那样,它的各分量是彼此不能对易的;因此,对应于(34.6)式和(34.7)式的两个統計算符,除开其中有一个存在着离心能量以外,一般来讲,彼此間也还存在着重大的差别。

§35. 粒子数可变情形的吉布斯分布

直到現在为止我們总是默认:物体中的粒子数是一个給定的

常数。同时我們有意識地把各个子系統之間实际上可以发生粒子交换这一事实擱置一旁而未加考虑。換句話說，子系統中的粒子数N不可避免地会在它的平均值附近起伏着。为了准确地表述在这里所用的粒子数三字是什么意思，我們把系統中被包围在一个确定体积内的部分称为子系統；于是我們把N理解为处在这个体积内的粒子数①。

因此，产生了怎样把吉布斯分布推广到粒子数可变的物体上去的問題。我們在这里只写出对于由相同粒子所构成的物体的公式；进一步怎样推广到包含不同粒子的系統上去是很明显的(§83)。

現在分布函数不仅依賴于量子态的能量，而且还依賴于物体中的粒子数N，并且能級E_{nN}本身在不同的N下当然也是不同的(这个情况用角标N来表明)。物体包含N个粒子并同时处于第n个状态的几率我們用w_{nN}来表示。

确定这个函数形式的方法与§28中获得函数w_n的方法完全一样。区别只在于：媒质的熵現在不仅是它的能量E'的函数，而且也是它的粒子数N'的函数：$S'=S'(E',N')$。把E'和N'写成$E'=E^{(0)}-E_{nN}$和$N'=N^{(0)}-N$(N是物体中的粒子数，$N^{(0)}$是整个閉合系統中給定的粒子总数，它比N要大得多)，根据(28.2)我們有：

$$w_{nN}=\text{常数}\ \exp\left\{\frac{1}{k}S'(E^{(0)}-E_{nN},N^{(0)}-N)\right\}$$

(像在§28中一样，把$\Delta E'$这个量看作常数)。

其次，我們把S'按E_{nN}和N的冪次展开，并且仍旧只保留到

① 在§28中推导吉布斯分布时，我們所考虑的实质上就是在这种意义下的子系統：从公式(28.2)到(28.3)，就是我們把熵进行微分时，认为物体的体积是恒定的(因而媒质体积也是恒定的)。

綫性項。把热力学恒等式(24.5)写成形式

$$dS=\frac{dE}{T}+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN,$$

由这个式子得出：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{1}{T},\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}=-\frac{\mu}{T}.$$

因此

$$S'(E^{(0)}-E_{nN},\ N^{(0)}-N)\cong S'(E^{(0)},\ N^{(0)})-\frac{E_{nN}}{T}+\frac{\mu N}{T},$$

并且由于平衡条件的緣故，物体和媒质的化学势 μ(正如溫度一样)是相同的。

因此，我們得到分布函数的表达式如下：

$$w_{nN}=Ae^{\frac{\mu N-E_{nN}}{kT}}. \tag{35.1}$$

归一化常数 A 像在 §31 中那样可以用热力学量来表示。計算出物体的熵：

$$S=-\overline{k\ln w_{nN}}=-k\ln A-\frac{\mu\bar{N}}{T}+\frac{\bar{E}}{T},$$

由此可得

$$kT\ln A=\bar{E}-TS-\mu\bar{N}.$$

但是$\bar{E}-TS=F$，而$F-\mu\bar{N}$之差是热力势Ω。由此可見，$kT\ln A=\Omega$，因而我們可以把(35.1)改写成如下形式

$$w_{nN}=e^{\frac{\Omega+\mu N-E_{nN}}{kT}}. \tag{35.2}$$

这就是粒子数可变情形的吉布斯分布的最后的形式。

分布(35.2)的归一化条件要求：把 w_{nN} 首先对所有的量子态(在給定的N下)然后对所有的N值进行求和的結果应当等于一：

$$\sum_N\sum_n w_{nN}=e^{\frac{\Omega}{kT}}\sum_N\left(e^{\frac{\mu N}{kT}}\sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{kT}}\right)=1.$$

由此我們得到热力势Ω的表达式如下:

$$\Omega = -kT \ln \sum_N \left[e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{kT}} \right]. \qquad (35.3)$$

除了公式(31.3)以外，这个公式也可以用来計算具体物体的热力学量。公式(31.3)給出物体的自由能作为T, N和V的函数，而(35.3)給出物体的热力势Ω作为T, μ和V的函数。

在經典統計学中，我們把几率分布写成形式

$$dw_N = \rho_N dp^{(N)} dq^{(N)},$$

式中

$$\rho_N = (2\pi h)^{-s} e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N(p,q)}{kT}}. \qquad (35.4)$$

在分布函数中我們把变量N写成角标的形式；对相体积元我們也写上同样的角标，这样就着重指出：与每一个N值对应的有它自己的相空間(它的維数为$2s$)。Ω的公式相应地写成如下形式

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-\frac{E_N(p,q)}{kT}} d\Gamma_N \right\}. \qquad (35.5)$$

最后，我們来討論一下在这里推导出来的粒子数可变情形的吉布斯分布(35.2)同以前的分布(31.1)之間有何联系。首先很明显：在确定物体所有的統計性质(除了物体中粒子总数的起伏以外)时，这两种分布是完全等效的。忽略粒子数N的起伏，我們就得到$\Omega + \mu N = F$，因而分布(35.2)也就同(31.1)完全一致了。

分布(31.1)和(35.2)之間的联系在一定的意义下类似于微正则分布和正则分布之間的联系。用微正则分布来描述子系統相当于把它的总能量的起伏忽略不計；而正則分布在它的通常形式(31.1)下則考慮了这种起伏。但是后者沒有考慮到粒子数的起伏；可以說，它是“相对于粒子数的微正則分布”。而分布(35.2)无論对能量或者对粒子数都是“正則的”。这种分布通常称为***巨正則***

分布。

由此可见，所有这三种分布——微正則分布、正則分布和巨正則分布——对于确定物体的热力学性质来說在原則上都是适用的。从这种观点来看，区别只在于数学上的方便程度。实际上，微正則分布是最不方便的，因而实际上是从来不用的。最方便的通常是吉布斯巨正則分布。

§36. 由吉布斯分布推导出热力学恒等式

吉布斯分布在整个統計学中起着最主要的作用，因此我們在这里还要叙述一种推导它的方法。这个分布实质上我們在 §4 和 §6 中已經直接从刘維定理推导出来了。我們看到：应用刘維定理(連同子系統分布函数的可乘性的假設一起)使我們能够得出結論如下：子系統的分布函数的对数应該是它的能量的綫性函数：

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n, \tag{36.1}$$

并且系数 β 对于給定的閉合系統的所有子系統来讲都是相同的(参看(6.4)，或經典情形的类似关系式(4.5))。由此可得

$$w_n = e^{\alpha+\beta E_n};$$

如果以純粹形式的方式引入符号

$$\beta = -\frac{1}{kT}, \quad \alpha = \frac{F}{kT},$$

那末这个表达式在形式上同吉布斯分布(31.1)一致。剩下来还需要证明：从吉布斯分布本身，即用純粹統計的方式，可以推导出基本的热力学关系式——热力学恒等式。

我們已經看到，β 这个量，因而也就是 T 这个量，对于处于平衡状态的系統的所有部分来讲应該是相同的。其次，显然应該有 $\beta<0$，亦即 $T>0$；否則归一化和式 $\sum w_n$ 就必然会发散(因为能量 E_n 由于包含粒子的动能可以取任意大的数值)。所有这些性质都

是同热力学温度的基本性质一致的。

为了推导出定量的关系式，我們必須从归一化条件

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{kT}}=1$$

出发。我們来微分这个等式，把它的左边考虑为T和某些参量$\lambda_1,\lambda_2,\cdots$的函数，这些参量表征着我們所考虑的物体所处的外界条件；例如，这些参量可以确定物体所占体积的形状和大小。能級E_n以$\lambda_1,\lambda_2,\cdots\cdots$的值为参量而依賴于它們。

进行微分后，我們写出：

$$\sum_n \frac{w_n}{kT}\left[dF-\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}d\lambda-\frac{F-E_n}{T}dT\right]=0$$

（为了簡短起見，我們在这里只考虑一个外参量λ）。由此可得

$$dF\sum_n w_n=d\lambda\sum_n w_n\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}+\frac{dT}{T}\left(F-\sum_n w_n E_n\right).$$

在等式左边，$\sum w_n=1$，而在右边

$$\sum_n w_n E_n=\bar{E},\qquad \sum_n w_n\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\overline{\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}}.$$

再考虑到$F-\bar{E}=-TS$以及①

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}}=\overline{\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}},\tag{36.2}$$

最后我們得到：

$$dF=-SdT+\overline{\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}}d\lambda.$$

---

① 如果哈密頓算符$\hat{H}$（因而以及它的本征值E_n）依賴于某个参量λ，那末

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\left(\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\right)_{nn}$$

（参看本教程第三卷“量子力学”，第一部分 § 72，公式(72.2)），对它进行統計平均后就得到公式(36.2)。

这就是对于自由能的热力学恒等式的普遍形式。

利用同样的方法可以得到粒子数可变情形的吉布斯分布。如果把粒子数考虑为力学变量，那么显然：(对于閉合系統来讲)它也是一个"运动积分"，并且也是可加性的。因此应当写成:

$$\ln w_{nN}=\alpha+\beta E_n+\gamma N, \tag{36.3}$$

式中 γ 也像 β 一样，对于平衡系統的所有各部分来讲必須是相同的。設

$$\alpha=\frac{\Omega}{kT},\quad \beta=-\frac{1}{kT},\quad \gamma=\frac{\mu}{kT},$$

我們就得到形式为(35.2)的分布，然后利用与上面相同的方法，就可以得到对于热力势 Ω 的热力学恒等式。

第四章　理想气体

§37. 玻耳兹曼分布

統計物理学中最重要的研究对象之一是所謂理想气体。理想气体就是这样一种气体，它的粒子(分子)間的相互作用是如此微弱，以致于可以忽略不計。物理上允許这样忽略的前提是：或者是粒子間的相互作用在任何距离下都很小，或者是气体足够稀薄。后一种情形更为重要，在这种情形下，由于气体很稀薄，因而使得气体分子几乎总是彼此相距很远，在这种距离下相互作用力已經足够小了。

由于分子之間不存在相互作用，使我們可以把关于确定整个气体的能級 E_n 的量子力学問題归結为确定单个分子的能級的問題。这些能級我們用 ε_k 来代表，其中角标 k 是确定分子的状态的量子数的集合。于是能量 E_n 可以表示为每个分子的能量之和的形式。

但是，必須注意：即使不存在直接的动力学相互作用，由于粒子的等同性，粒子間仍然存在着一种独特的量子力学的相互影响(称为交换效应)。例如，如果粒子"服从費密統計"，那末这种效应就表現为在每一个量子态中不可能同时出現一个以上的粒子①；对于"服从玻色統計"的粒子发生类似的效应，但以另一种方式表現出来。

---

① 应当强调一下：当我們讲到单个粒子的量子态时，所指的总是由全部量子数的集合才能完全确定的状态(其中包括粒子动量矩的取向，如果它具有这种量子数的話)。不应当把量子态和量子能級混为一談——对应于同一个能級可以有一系列不同的量子态(如果能級是簡并的)。

我們用 n_k 来代表气体中处于第 k 个量子态的粒子数，n_k 这些数有时称为各个量子态的“占据数”。我們来考虑怎样計算这些数的平均值$\bar{n}_k$的問題，幷且先来詳細地研究一种非常重要的情形，即当所有的数

$$\bar{n}_k \ll 1 \tag{37.1}$$

的情形。这种情形在物理上相当于足够稀薄的气体。以后我們将建立一个保証满足这个条件的判据，但是现在已經可以指出：事实上通常所有的分子气体或原子气体都是满足这个条件的。只有当密度大到使物质无論如何也不能考虑为理想气体时，这个条件才被破坏。

平均占据数 $\bar{n}_k \ll 1$ 的条件意味着：事实上，在每一时刻处于每一个量子态中的粒子不会多于一个。由于这个緣故，不仅粒子間的直接的动力学相互作用可以忽略不計，而且連上述的它們之間量子力学的間接相互影响也可以忽略不計。这种情况也就使我們可以把吉布斯分布公式应用于各个分子。

事实上，我們是对任何大的閉合系統中較小的但同时又是宏观的部分来推导吉布斯分布的。由于物体是宏观的，使我們可以把它們认为是准閉合的，亦即在某种意义下可以把它們同系統中其它各部分的相互作用忽略不計。在这里所考虑的情形下，气体的各个分子是准閉合的，虽然它們絕不是宏观物体。

把吉布斯分布公式应用于气体的分子，我們可以断言：分子处于第 k 个状态的几率正比于 $e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$，从而在这个状态的分子的平均数 $\bar{n}_k$ 也正比于 $e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$，即

$$\bar{n}_k = a e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}, \tag{37.2}$$

式中 a 是常数，由归一化条件

$$\sum_k \bar{n}_k = N \tag{37.3}$$

来决定(N是气体中的粒子总数)。由公式(37.2)所确定的理想气体分子按不同状态的分布称为玻耳兹曼分布(它是玻耳兹曼在1871年* 对于經典統計学的情形所发現的)。

在(37.2)中的常系数可以用气体的热力学量来表示。为此我們把这个公式再推导一次，这种推导方法的基础是把吉布斯分布应用于气体中处于一个給定量子态中的所有粒子的集合。我們有权利这样做(即使粒子数 n_k 并不小)，因为这些粒子和其余粒子之間(如同一个理想气体中的所有的粒子之間一样)沒有直接的动力学相互作用，而量子力学的交換效应只对于处在同一个状态上的粒子才会发生。在巨正則分布的普遍公式(35.2)中，令 $E=n_k\varepsilon_k$，$N=n_k$，并把Ω这个量写上角标 k，我們就得到 n_k 取不同值的几率分布的形式为

$$w_{n_k}=e^{\frac{\Omega_k+n_k(\mu-\varepsilon_k)}{kT}}. \tag{37.4}$$

特别是，$w_0=e^{\frac{\Omega_k}{kT}}$是第 k 个状态中完全沒有粒子的几率。在这里我們所感兴趣的情形下，$\bar{n}_k\ll 1$，这时几率 w_0 接近于一，因此在第 k 个状态中具有一个粒子的几率表达式

$$w_1=e^{\frac{\Omega_k+\mu-\varepsilon_k}{kT}},$$

中，可以忽略掉高級小的項而令 $e^{\frac{\Omega_k}{kT}}=1$。于是

$$w_1=e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}.$$

至于說到 n_k 的值 $\gg 1$ 的几率，那末在同样的近似下可以认为

* 譯者注：L. Boltzmann, *Wien. Ber.*, 63, 397(1871)。

它們等于零。因此

$$\bar{n}_k=\sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1,$$

因而我們得到玻耳茲曼分布的形式为

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}. \qquad (37.5)$$

由此可見，在公式(37.2)中的系数可以用气体的化学势来表示。

§38. 經典統計中的玻耳茲曼分布

假如气体分子(以及分子內的原子)的运动遵循經典力学，那末我們就可以用分子在相空間中的分布，亦即按动量和坐标的分布，来代替按量子态的分布。設在一个分子的相空間中“包含”在体积元 $dpdq=dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_r$ (r 是分子的自由度的数目)內的平均分子数为 dN。我們把这种情况写成下式

$$dN=n(p, q)d\tau, \quad d\tau=\frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^r}, \qquad (38.1)$$

并且我們把 $n(p, q)$ 称为“相空間中的密度”(虽然 $d\tau$ 与相空間体积元相差一个 $(2\pi\hbar)^{-r}$ 因子)。現在代替(37.5)我們得到

$$n(p, q)=e^{\frac{\mu-\varepsilon(p,q)}{kT}}, \qquad (38.2)$$

式中 $\varepsilon(p, q)$是一个分子的能量，它是分子內的原子的坐标和动量的函数。

但是，通常不是分子的全部运动都是准經典的，而只有对应于它的一部分自由度的运动才是准經典的。例如，当气体不处于外力場中时，分子的平动总是准經典的，并且平动动能在分子能量 ε_k 中是一个独立的可加量，而能量的其余部分完全不包含分子质心的坐标 x, y, z 和动量 p_x, p_y, p_z。这种情况使我們能够从玻耳茲曼分布的普遍公式中分离出一个因子来，这个因子决定气体分子按

上述諸变量的分布。显然，分子在气体所占据的体积内的分布就是均匀的分布，而对于单位体积内具有在給定間隔 dp_x, dp_y, dp_z 中的(平动)动量的分子数来讲，我們得到麦克斯韦分布公式

$$dN_p=\frac{N}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}dp_xdp_ydp_z, \qquad (38.3)$$

$$dN_v=\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}dv_xdv_ydv_z \qquad (38.4)$$

(m是分子的质量)，这种形式已經归一化为每单位体积內有$\frac{N}{V}$个粒子。

其次，我們来考虑处于外場中的气体，并且认为分子在外場中的势能只是它的质心坐标的函数：$u=u(x, y, z)$（例如，引力場就是如此）。如果在这个外場中平动是准經典的(实际上总是这样的)，$u(x, y, z)$就在分子能量中是一个独立的可加量。按分子速度的麦克斯韦分布显然仍旧保持不变，而按质心坐标的分布由公式

$$dN_r=n_0e^{-\frac{u(x,y,z)}{kT}}dV \qquad (38.5)$$

来决定。这个公式給出空間体积元 $dV=dx\ dy\ dz$ 中的分子数；而

$$n(\mathbf{r})=n_0e^{-\frac{u(x,y,z)}{kT}} \qquad (38.6)$$

这个量就是粒子密度。常数 n_0 是在 $u=0$ 的那些点的密度。公式(38.6)称为玻耳茲曼公式。

例如，在沿着 z 軸方向的均匀重力場中，$u=mgz$，气体的密度分布由所謂气压計公式

$$n(z)=n_0e^{-\frac{mgz}{kT}} \qquad (38.7)$$

来决定，式中 n_0 是在 $z=0$ 的水平綫上的密度。

在距离地球很远的地方，引力場应該用精确的牛頓公式来描述，并且势能在无穷远处变成零。根据公式(38.6)，这时气体密度

在无穷远处应当会具有不等于零的有限值。但是有限数量的气体不可能以到处都不等于零的密度分布在无限大的体积內。这就意味着：在引力場中，气体（大气）不可能处于平衡状态而必然会連續不断地弥散到空間中去[1]。

习 题

1. 設一圆柱体的半徑为 R，长度为 l，并以角速度 Ω 繞它自己的軸轉动（圆柱体內共有 N 个分子），試求圆柱体内的气体密度。

解 在 § 34 中已經指出，物体的整体轉动相当于具有势能 $-\frac{1}{2}m\Omega^2r^2$ 的外力場（r 是到轉动軸的距离）。因此气体的密度为

$$n(r)=Ae^{\frac{m\Omega^2r^2}{2kT}}.$$

归一化后給出：

$$n(r)=\frac{Nm\Omega^2e^{m\Omega^2r^2/2kT}}{2\pi kTl(e^{m\Omega^2R^2/2kT}-1)}.$$

2. 試求相对論性理想气体的粒子按动量的分布。

解 相对論性粒子的能量用它的动量来表示时为 $\varepsilon=c\sqrt{m^2c^2+p^2}$（$c$ 是光速）。归一化以后按动量的分布为

$$dN_p=\frac{N}{V}\frac{\exp\left\{-\frac{c\sqrt{m^2c^2+p^2}}{kT}\right\}}{2\left(\frac{kT}{mc^2}\right)^2K_1\left(\frac{mc^2}{kT}\right)+\frac{kT}{mc^2}K_0\left(\frac{mc^2}{kT}\right)}\frac{dp_xdp_ydp_z}{4\pi(mc)^3},$$

式中 K_0，K_1 是虛宗量的第二类贝塞尔函数。

§ 39. 分子的碰撞

封閉在容器內的气体的分子在运动中同器壁发生碰撞。我們来計算气体分子在单位时間內碰撞到单位面积器壁上的平均次数。

---

[1] 这个过程使月亮失去它的大气。对于具有巨大质量的地球来讲，大气的弥散速度是如此地微乎其微，以致于这一过程在实际上不可能具有任何意义。

我們在器壁上选取一个任意的面积元，并引入一个坐标系，其 z 軸垂直于这一面积元(現在可以把它写成 $dxdy$ 的形式)。在气体的諸分子中，在单位时間內能够达到器壁亦即能够同器壁碰撞的，只是那样一些分子：它們的坐标 z 不大于它們的速度沿 z 軸方向的分量 v_z(z 軸自然应該是指向器壁，而不是指向相反的方向)。

因此，速度分量处在給定間隔 dv_x, dv_y, dv_z 中的分子在单位时間內(与单位面积器壁)的碰撞次数 $d\nu_v$，等于分布函数 (38.4) 乘以底为 1[厘米]^2、高为 v_z 的柱体体积。于是我們得到

$$d\nu_v=\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}}v_z dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (39.1)$$

由此很容易求出气体分子在单位时間內碰撞到单位面积器壁上的总次数 ν。为此，我們把(39.1)式对所有从 0 到 ∞ 的速度 v_z 进行积分，并对 v_x 和 v_y 从 $-\infty$ 到 ∞ 进行积分(不应当对 v_z 从 $-\infty$ 到 0 进行积分，因为在 $v_z<0$ 时分子飞向与器壁相反的方向，因而不会同器壁发生碰撞)。这样就給出：

$$\nu=\frac{N}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}=\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \qquad (39.2)$$

(式中我們已經根据克拉泊龙方程式用气体的压强来表示气体的密度)。

引入速度的絕对值 v 以及确定它的方向的极角 θ 和 φ 来代替 v_x, v_y, v_z，我們就可以把公式(39.1)用“速度空間”中的球坐标写出来。如果选取 z 軸为极軸，則 $v_z=v\cos\theta$，因而

$$d\nu_v=\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3\sin\theta\cos\theta\,d\theta\,d\varphi dv. \qquad (39.3)$$

現在我們来考虑气体分子彼此間的碰撞。为此必须預先求出分子按它們彼此間的相对速度(速度总是指的质心的速度)的分布函数。因此我們选取任意一个分子并考虑其余所有的分子相对于这个分子的运动，亦即对于每一个分子来說我們不考虑它(相对于

器壁)的絕对速度v，而考虑它相对于其它某个分子的相对速度v'。換句話說，我們不討論单个分子的运动，而每次都考虑一对分子的相对运动，并且对它們的共同质心的运动不感兴趣。

从力学中大家知道：两个质点(其质量为m_1和m_2)的相对运动的动能等于$\frac{1}{2}m'v'^2$，其中$m'=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$是它們的"折合质量"，而$v'$是相对速度。因此理想气体的分子按相对速度的分布具有按絕对速度分布的同样形式，所不同的只在于m被折合质量m'所代替。因为所有的分子都是相同的，所以$m'=\frac{m}{2}$，因而我們得到在单位体积內相对于某个給定分子的相对速度位于v'和$v'+dv'$之間的分子数为

$$dN_{v'}=\frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv'^2}{4kT}}v'^2dv'. \qquad (39.4)$$

分子的相互碰撞可以伴随着各种不同的过程：偏离(散射)一定的角度、分解为原子等等。在碰撞时发生的这些过程通常用它們的"有效截面"来表征。一个給定的粒子同其它粒子碰撞时所发生的某种过程的有效截面，就是单位时間內发生这种碰撞的几率对粒子流密度的比值(粒子流密度就是单位体积內相应的粒子数和它們的速度的乘积)。因此一个給定的粒子(在单位时間內)同其它粒子发生碰撞而同时伴随着有效截面为σ的某种过程的次数等于

$$\nu'=\frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty e^{-\frac{mv'^2}{4kT}}\sigma v'^3dv'. \qquad (39.5)$$

单位时間內在气体的整个体积內所发生的这种碰撞的总次数显然等于$\nu'\frac{N}{2}$。

习 题

1. 試求速度方向与器壁面法綫的夹角位于 θ 和 $\theta+d\theta$ 之間的气体分子在单位时間内碰撞到单位面积器壁上的次数。

解

$$d\nu_\theta=\frac{N}{V}\left(\frac{2kT}{m\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta\,d\theta.$$

2. 試求速度的絕对值位于 v 和 $v+dv$ 之間的气体分子在单位时間内碰撞到单位面积器壁上的次数。

解

$$d\nu_v=\frac{N}{V}\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3\,dv.$$

3. 試求单位时間内碰撞到单位面积器壁上的气体分子的总动能。

解

$$E_{碰撞}=\frac{N}{V}\sqrt{\frac{2k^3T^3}{m\pi}}=P\sqrt{\frac{2kT}{m\pi}}.$$

4. 試求一个分子在单位时間内同其余的分子发生碰撞的次数。在这里分子可以看成是半徑为 r 的剛球。

解 分子彼此碰撞的有效截面現在是 $\sigma=\pi(2r)^2=4\pi r^2$（因为每当分子彼此接近到小于 $2r$ 的距离时就发生碰撞）。把它代入(39.5)式，我們求得：

$$\nu=16r^2\sqrt{\frac{\pi kT}{m}}\frac{N}{V}=16r^2\sqrt{\frac{\pi}{mkT}}P.$$

§ 40. 非平衡的理想气体

玻耳茲曼分布还可以用另一种完全不同的方法推导出来，即把整个气体看作为一个閉合系統而从它所有的熵应为极大值的条件推导出来。这种推导具有极为重要的独特意义，因为它所依据的方法使我們能够把处于任何非平衡宏观状态的气体的熵計算出来。

理想气体的任何宏观状态可以用下述方式来表征。我們把气体中单个粒子的全部量子态分成許多群，每一群包含許多邻近的

状态(例如能量相近的状态)，并且每一群中的状态数和处于这些状态中的粒子数都非常大。我們把这些状态群用号碼 $j=1,2,\cdots$ 来进行編号，設 G_j 是第 j 个群中的状态数，N_j 是在这些状态中的粒子数。于是 N_j 这些数的集合完全表征了气体的宏观状态。

計算气体的熵的問題归結为确定該宏观状态的統計权重 $\Delta\Gamma$ 的問題，也就是确定这个宏观状态可能以多少种微观方式来实現的問題。把 N_j 个粒子所組成的每一群看成是一个独立系統，并用 $\Delta\Gamma_j$ 来代表它的統計权重，我們就可以写出：

$$\Delta\Gamma=\prod_j\Delta\Gamma_j. \tag{40.1}$$

由此可見，問題归結为計算 $\Delta\Gamma_j$。

在玻耳茲曼統計中，所有量子态的平均占据数比 1 小得多。这就意味着：粒子数 N_j 应当比状态数 G_j 小得多($N_j\ll G_j$)，但是它本身自然还是很大的。在 §37 中已經闡明，由于平均占据数很小，因而使我們可以认为所有的粒子彼此完全独立地分布在各个不同的状态中。把 N_j 个粒子中的每一个粒子都放到 G_j 个状态中的任何一个状态中去，我們总共得到 $G_j^{N_j}$ 种可能的分布，但是其中有許多种分布是等同的，区别仅仅在于粒子的不同排列(所有的粒子都是相同的)。N_j 个粒子的排列数目是 $N_j!$，因此，N_j 个粒子在 G_j 个状态中分布的統計权重等于

$$\Delta\Gamma_j=\frac{G_j^{N_j}}{N_j!}. \tag{40.2}$$

取統計权重的对数，就把气体的熵計算出来：

$$S=k\ln\Delta\Gamma=k\sum\ln\Delta\Gamma_j.$$

把(40.2)代入，我們有：

$$S=k\sum_j(N_j\ln G_j-\ln N_j!)$$

注意到 N_j 这些数都很大，我們对 $\ln N_j!$ 可以运用近似公式

$\ln N_j! = N_j \ln \frac{N_j}{e}$①, 因而得到:

$$S = k\sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \tag{40.3}$$

这个公式确定了处于任意宏观状态(由 N_j 这些数的集合来确定)的理想气体的熵,因而也就解决了上面所提出的問題。我們用 $\bar{n}_j$ 来代表第 j 群中每个量子态中的平均粒子数:

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j}, \tag{40.4}$$

就可以把(40.3)式改写一下。于是得出

$$S = k\sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \tag{40.5}$$

如果粒子的运动是准經典的, 那末在这个公式中可以变换到粒子在相空間內的分布。我們把粒子的相空間分成許多个区域 $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$, 每一个区域都很小, 但是仍旧包含着很多粒子。"包含"在这些区域中的量子态的数目等于

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \tag{40.6}$$

(r 是粒子的自由度), 而在这些状态中的粒子数可以写成形式 $N_j = n(p, q)\Delta\tau^{(j)}$, 其中 $n(p, q)$ 是粒子在相空間中的分布密度。我們把这些表达式代入(40.5); 注意到 $\Delta\tau^{(j)}$ 这些区域都很小而它們的数目很大, 我們就可以把对 j 的求和用遍及粒子的整个相空間的积分来代替:

$$S = k\int n \ln \frac{e}{n}\, d\tau. \tag{40.7}$$

① 当 N 很大时, 可以把和式 $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N$ 近似地用积分

$$\int_0^N \ln x \, dx = N \ln \frac{N}{e}$$

来代替。

在平衡状态，熵应該具有极大值(在应用于理想气体时，这个論断有时称为玻耳兹曼 H-定理)。我們来表明：从这个要求出发怎样来求出气体粒子在統計平衡状态的分布函数。問題在于寻求这样的 $\bar{n}_j$ 值：在这种 $\bar{n}_j$ 值下，和式(40.5)具有在

$$\sum_j N_j=\sum_j G_j\bar{n}_j=N,$$

$$\sum_j \varepsilon_j N_j=\sum_j \varepsilon_j G_j\bar{n}_j=E$$

这两个附加条件下所可能的极大值，这两个附加条件表示粒子总数 N 和气体的总能量 E 都是常数。根据大家知道的拉格朗日不定乘子法，我們应該令下列微商等于零：

$$\frac{\partial}{\partial\bar{n}_j}\left(\frac{S}{k}+\alpha N+\beta E\right)=0, \tag{40.8}$$

式中 α, β 是常数。进行微分后我們求得

$$G_j(-\ln\bar{n}_j+\alpha+\beta\varepsilon_j)=0,$$

由此得出 $\ln\bar{n}_j=\alpha+\beta\varepsilon_j$，即

$$\bar{n}_j=e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}.$$

这不是别的，而就是我們所知道的玻耳兹曼分布，并且常数 α 和 β 通过关系式 $\alpha=\frac{\mu}{kT}$ 和 $\beta=-\frac{1}{kT}$ ① 同 T 和 μ 联系着。

§ 41. 玻耳兹曼理想气体的自由能

我們現在应用普遍公式(31.3)

$$F=-kT\ln\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{41.1}$$

① α 和 β 这两个值的意义可以預先看出来：方程式(40.8)可以写成几个微分之間的关系式的形式：

$$dS+\alpha k\,dN+\beta k\,dE=0,$$

而它应該同(在給定体积下的)热力学恒等式 $dE=T\,dS+\mu\,dN$ 一致。

来計算遵循玻耳茲曼統計的理想气体的自由能。

我們把能量 E_n 写成 ε_k 这些能量之和的形式，就可以把对气体所有状态的求和归結为对单个分子的所有状态的求和。气体的每一个状态由 N 个（N 是气体中的分子数）ε_k 值的集合来决定，在玻耳茲曼情形下所有这些 ε_k 值都可以认为是互不相同的（即在分子的每一个状态中都沒有多于一个以上的分子）。把 $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ 写成屬于每个分子的因子 $e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$ 的乘积，并且独立地对每个分子的所有状态进行求和，我們就得到表达式

$$\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}\right)^N. \tag{41.2}$$

气体中所有分子的可能 ε_k 值的集合都是相同的，因此和式 $\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$ 也是相同的。

但是，必須注意到下述情况。在 N 个不同 ε_k 值的所有各种可能的集合中，有許多集合的区别只在于气体分子在各 ε_k 能級上的不同排列，由于气体分子是等同的，所以这些集合对应于气体的同一个量子态。但是在公式(41.1)的配分函数中，每一个状态只应該計算一次①。因此，我們还必須把(41.2)式除以 N 个分子彼此間可能的排列数目，即除以 $N!$②。因此，

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}\right)^N. \tag{41.3}$$

把这个表达式代入(41.1)后，我們得到：

---

① 参看第113頁上的底注。

② 实质上，在玻耳茲曼統計中包含有相同 ε_k 的項在(41.2)式中所起的作用是小得可以忽略不計的。

$$F = -NkT \ln \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} + kT \ln N!.$$

由于N是个很大的数，因而可以对 $N!$ 应用公式

$$\ln N! \cong N \ln\left(\frac{N}{e}\right)$$

(参看第 147 頁上的底注)。結果我們得到下列公式:

$$F = -NkT \ln\left[\frac{e}{N}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}\right], \tag{41.4}$$

利用这个公式，就能够把相同粒子所組成的和遵循玻耳兹曼統計的任何气体的自由能計算出来。

在經典統計学中，公式(41.4)应該写成形式

$$F = -NkT \ln\frac{e}{N}\int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{kT}} d\tau, \tag{41.5}$$

其中积分是遍及分子的相空間来进行的 ($d\tau$ 由(38.1)式所給出)。

§42. 理想气体的物态方程

在 §38 中已經指出，气体分子的平动总是准經典的，并且分子的能量可以写成形式

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k, \tag{42.1}$$

式中第一項是分子的平动动能，而 ε'_k 代表与分子的轉动和它的內部状态相对应的能級；ε'_k 既不依賴于分子质心的速度，也不依賴于分子质心的坐标(我們假定沒有任何外場)。

公式(41.4)中对数号下的配分函数我們应該用下式来代替:

$$\sum_k \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\varepsilon'_k}{kT}} \int_V \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z dV =$$

$$=V\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{kT}} \tag{42.2}$$

(对$dV=dx\,dy\,dz$的积分是遍及气体的整个体积V来进行的)。于是我們得到自由能为:

$$F=-NkT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{kT}}\right]. \tag{42.3}$$

当然,如果对分子的性质不作任何假定,出現在上式中的和式是不可能以普遍形式計算出来的。但是值得注意的是:它只是溫度的函数。因此自由能对体积的依賴关系可以由公式(42.3)完全确定,这就使得我們可以从这个公式获得有关理想气体(不处于外場中)性质的一系列重要的、普遍的結果。

在(42.3)中把包含体积的項分离出来,我們就可以把这个公式写成形式

$$F=-NkT\ln\frac{eV}{N}+Nf(T), \tag{42.4}$$

式中$f(T)$是溫度的某个函数。

由此可得气体的压强为

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}=\frac{NkT}{V},$$

或

$$PV=NkT. \tag{42.5}$$

因此,我們得到了理想气体的物态方程,即著名的克拉伯龙方程。通常把它写成$PV=RT$的形式,其中$R=Nk$称为气体常数[①]。

知道了F,还可以求出其他的热力学量。例如,热力势等于

① 对于一克分子的气体来說($N=6.023\times10^{23}$是阿伏伽德罗常数),气体常数等于

$R=8.314\times10^7$ 尔格/度$=1.986$ 卡/度$=0.08205$ 升-大气压/度。

$$\Phi = -NkT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

根据(42.5)用P和T来代替V(Φ应該表示为P和T的函数)，并且引入一个新的溫度函数$\chi(T)=f(T)-kT\ln kT$,我們得到:

$$\Phi = NkT\ln P + N\chi(T). \tag{42.6}$$

熵被确定为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\ln\frac{eV}{N} - Nf'(T), \tag{42.7}$$

表示为P和T的函数:

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = -Nk\ln P - N\chi'(T). \tag{42.8}$$

最后,能量等于

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \tag{42.9}$$

我們看到,能量只是气体溫度的函数(焓$W=E+PV=E+NkT$也只是溫度的函数)。这个情况早就是很明显的——因为理想气体的分子被假定为彼此不相互作用的，所以在气体的总体积变化时所引起的分子彼此間平均距离的变化不会影响气体的能量。

与E和W一样,比热$C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$和$C_p=\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$也只是溫度的函数。由于理想气体的$W-E=NkT$，所以这两个比热之差是一个普适常数,等于

$$C_p - C_v = Nk. \tag{42.10}$$

习 题

1. 試求在等溫过程中把理想气体的体积从V_1变到V_2(或把压强从P_1变到P_2)时对它所作的功。

解 所求的功R等于气体的自由能的改变,根据(42.4)我們有:

$$R = F_2 - F_1 = NkT\ln\frac{V_1}{V_2} = NkT\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

在这个过程中所吸收的热量为

$$Q=T(S_2-S_1)=NkT\ \ln\frac{V_2}{V_1}.$$

后者也可以直接用以下的方法求得：$R+Q$ 是能量的改变，在等温过程中对于理想气体来讲它等于零。

2. 两个相同的理想气体处于两个容器中，它們具有相同的溫度 T 和相同的粒子数 N，但是具有不同的压强 P_1 和 P_2。然后把两个容器联通；試求熵的改变。

解 在两个容器联通以前，两个气体的熵等于它們的熵之和，即等于

$$S_0=-Nk\ln P_1P_2-2N\chi'(T).$$

在把容器联通以后，气体的溫度保持不变(这是由于两个气体的能量守恒所致)。压强由关系式

$$\frac{1}{P}=\frac{V_1+V_2}{2NkT}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1}+\frac{1}{P_2}\right)$$

来决定。熵現在等于

$$S=2Nk\ \ln\frac{P_1+P_2}{2P_1P_2}-2N\chi'(T).$$

因此，熵的改变为

$$\Delta S=Nk\ \ln\frac{(P_1+P_2)^2}{4P_1P_2}.$$

3. 一个圆柱体容器(半徑为 R，高为 h)以角速度 Ω 繞它本身的軸轉动，試求处于該容器中的理想气体的能量。

解 根据 § 34，轉动相当于呈現一个"离心力"外場，其势能为

$$u=-\frac{1}{2}m\Omega^2r^2$$

(r 为粒子到轉动軸之間的距离)。

当有外場存在时，在(42.2)的被积式中多出一个因子 $e^{-u/kT}$，与此相应，在(42.3)式的对数的宗量中，体积 V 用积分 $\int e^{-u/kT}dV$ 来代替。因此我們得到下式：

$$F=F_0-NkT\ \ln\frac{1}{V}\int e^{-\frac{u}{kT}}dV,$$

式中 F_0 是气体在沒有外場时的自由能。

在这里所討論的情形下，借助于这个公式我們得到自由能(在轉动坐标

系中)为:

$$F' = F_0 - NkT \ln \frac{1}{\pi R^2 h} \int_0^h \int_0^R e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}} 2\pi r \, dr \, dz =$$

$$= F_0 - NkT \ln \left[\frac{2kT}{m\Omega^2 R^2} \left(e^{\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right) \right].$$

气体的轉动动量矩为

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NkT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2kT}}.$$

在随物体一起轉动的坐标系中的能量为

$$E' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T} =$$

$$= E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2kT})} + NkT,$$

而在靜止坐标系中的能量为(参看(26.5))

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2kT})} - NkT$$

(E_0 是靜止气体的能量)。

§ 43. 比热为常数的理想气体

以后我們將看到:在一系列重要的情形下,气体的比热——在或大或小的溫度范圍內——是与溫度无关的常数。考虑到这种情况,在这里我們將以普遍形式計算出这种气体的热力学量。为了方便起見,以后我們將利用屬于一个分子的比热。我們用小写字母 c 来代表它們:

$$C_v = Nc_v, \quad C_p = Nc_p. \tag{43.1}$$

把能量的表达式(42.9)进行微分,我們求得函数 $f(T)$ 同比热 c_v 的关系为

$$-Tf''(T) = c_v.$$

把这个关系式进行积分,我們得到:

$$f(T) = -c_v T \ln kT - k\zeta T + \varepsilon_0,$$

式中我們用 $k\zeta$ 和 ε_0 来代表积分常数。把这个式子代入 (42.4),

我們最后得到自由能的表达式如下:

$$F=N\varepsilon_0-NkT\ln\frac{eV}{N}-Nc_vT\ln kT-Nk\zeta T. \qquad (43.2)$$

常数 ζ 称为气体的化学常数。我們得到能量为:

$$E=N\varepsilon_0+Nc_vT, \qquad (43.3)$$

即能量是温度的綫性函数。

把 $PV=NkT$ 这个量附加到(43.2)中去，并且用压强和温度来表示气体的体积，就可以得到气体的热力势 Φ。我們求得:

$$\Phi=N\varepsilon_0+NkT\ln P-Nc_pT\ln kT-Nk\zeta T. \qquad (43.4)$$

焓 $W=E+PV$ 等于

$$W=N\varepsilon_0+Nc_pT. \qquad (43.5)$$

最后，把(43.2)和(43.4)式对温度进行微分，我們就分别求得用 T 和 V 或 T 和 P 来表示的熵:

$$S=Nk\ln\frac{eV}{N}+Nc_v\ln kT+(k\zeta+c_v)N, \qquad (43.6)$$

$$S=-Nk\ln P+Nc_p\ln kT+(k\zeta+c_p)N. \qquad (43.7)$$

特别是，从熵的这两个表达式出发可以直接求得(具有恒定比热的)理想气体的体积、温度和压强之間在絕热膨脹或絕热压縮(所謂泊松絕热)下的相互关系。因为在絕热过程中熵保持不变，所以从(43.7)式我們有: $-Nk\ln P+Nc_p\ln T=$常数，由此得出 $T^{c_p}P^{-k}=$常数，再利用(42.10)，我們有:

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma}=\text{常数}, \qquad (43.8)$$

式中 γ 代表常数比值

$$\gamma=\frac{c_p}{c_v}. \qquad (43.9)$$

再利用物态方程 $PV=NkT$，我們得到 T 和 V 之間和 P 和 V 之間的关系式各为:

$$TV^{\gamma-1}=\text{常数}, \quad PV^{\gamma}=\text{常数}. \qquad (43.10)$$

习 题

1. 两个相同的理想气体处于体积为 V_1 和 V_2 的两个容器中，它們具有相同的压强 P 和粒子数 N，但是具有不同的溫度 T_1 和 T_2。然后把容器联通，試求熵的改变。

解 在容器联通以前，根据(43.7)两个气体的熵(等于它們的熵之和)为 $S_0=-2Nk\ln P+Nc_p\ln T_1T_2$①。在容器联通以后，气体的溫度变为相等。两个气体的能量之和保持不变。利用能量的表达式(43.3)，我們求出：

$$T=\frac{1}{2}(T_1+T_2)$$

(T 是变为相等后的溫度)。

在容器联通以后，气体有 $2N$ 个粒子，并且占据体积

$$V_1+V_2=\frac{Nk(T_1+T_2)}{P}.$$

現在它的压强等于 $\frac{2NkT}{V_1+V_2}=P$，即保持不变。因此熵等于

$$S=-2Nk\ln P+2Nc_p\ln\frac{T_1+T_2}{2}.$$

熵的改变为

$$\Delta S=S-S_0=Nc_p\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

2. 試求絕热压縮时对理想气体所作的功。

解 在絕热过程中，热量 $Q=0$，因此 $R=E_2-E_1$，其中 E_2-E_1 是过程中能量的改变。根据(43.3)我們求得 $R=Nc_v(T_2-T_1)$，其中 T_1 和 T_2 是过程之前和过程之后的气体溫度；利用关系式(43.10)，R 可以用开始的和最終的体积 V_1 和 V_2 来表示：

$$R=Nc_vT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]=Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

3. 試求气体在体积恒定的过程(等容过程)中所获得的热量。

解 因为在这种情形下，功 $R=0$，所以我們有：

$$Q=E_2-E_1=Nc_v(T_2-T_1).$$

---

① 熵和能量中的常数项在解决問題时是无关紧要的，因此我們总是把它們省略掉。

4. 試求气体在压强恒定的过程(等压过程)中所获得的功和热量。

解 在恒定的压强下,我們有:

$$R=-P(V_2-V_1),\quad Q=W_2-W_1;$$

由此得出

$$R=Nk(T_1-T_2),\quad Q=Nc_p(T_2-T_1).$$

5. 如果把气体按照 $PV^n=a$ 的規律(多方过程)从体积 V_1 压縮到体积 V_2,試求对它所作的功和它所获得的热量。

解 功

$$R=-\int_{V_1}^{V_2}PdV=\frac{a}{n-1}(V_2^{1-n}-V_1^{1-n}).$$

因为热量与功之和等于能量的总改变,所以我們得到:$Q=Nc_v(T_2-T_1)-R$;又因为 $T=PV/Nk=(a/Nk)V^{1-n}$,所以

$$Q=a\left(\frac{c_v}{k}+\frac{1}{1-n}\right)(V_2^{1-n}-V_1^{1-n}).$$

6. 設一理想气体經历了一个循环过程(即在过程結束后回复到初态),这个循环过程由两个等容过程和两个等压过程所組成:气体从压强和体积为 P_1,V_1 的状态过渡到 P_1,V_2 的状态,再到 P_2,V_2 的状态,再到 P_2,V_1 的状态,最后仍旧回到 P_1,V_1 的状态;試求对这个气体所作的功和它所获得的热量。

解 能量在循环过程中的改变等于零,因为初态是同終态重合的。因此在这样的过程中所获得的功和热量彼此相等而异号($R=-Q$)。为了求出在这种情形下的 R,应当注意:在等容过程中,功等于零,而在两个等压过程中,功分别等于 $-P_1(V_2-V_1)$和 $-P_2(V_1-V_2)$。因此,

$$R=(V_2-V_1)(P_2-P_1).$$

7. 同上题,但是循环过程是由两个等容过程和两个等温过程所构成的(气体状态的体积和溫度依次为:1)V_1,T_1;2)V_1,T_2;3)V_2,T_2;4)V_2,T_1;5)V_1,T_1)。

解

$$R=(T_2-T_1)Nk\ln\frac{V_1}{V_2}.$$

8. 同上,循环过程由两个等溫过程和两个絕热过程所构成(状态的熵、溫度和压强依次为:1)S_1,T_1,P_1;2)S_1,T_2;3)S_2,T_2,P_2;4)S_2,T_1;5)S_1,

T_1, P_1)。

解

$$Q=(T_2-T_1)(S_2-S_1)=(T_2-T_1)\left(Nk\ln\frac{P_1}{P_2}+Nc_p\ln\frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. 同上，循环过程由两个等压过程和两个等温过程所构成（状态依次为：1)P_1, T_1; 2)P_1, T_2; 3)P_2, T_2; 4)P_2, T_1; 5)P_1, T_1)。

解 在两个等压过程中对气体所作的功（见习题4）各等于 $Nk(T_1-T_2)$ 和 $Nk(T_2-T_1)$，而在两个等温过程中各等于 $NkT_2\ln\frac{P_2}{P_1}$和 $NkT_1\ln\frac{P_1}{P_2}$。它們之和等于

$$R=Nk(T_2-T_1)\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

10. 同上，循环过程由两个等压过程和两个絕热过程所构成（气体的状态依次为：1)P_1, S_1, T_1; 2)P_1, S_2; 3)P_2, S_2, T_2; 4)P_2, S_1; 5)P_1, S_1, T_1)。

解 在第二个状态的温度为 $T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}$，而在第四个状态的温度为 $T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}$（它們可以用关系式(43.8)由 T_1 和 T_2 求出）。在絕热过程中理想气体所获得的热量等于零，而在两个等压过程中所获得的热量各为（见习題4）

$$Nc_p\left[T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_1\right] \text{ 和 } Nc_p\left[T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_2\right].$$

因此，

$$Q=Nc_pT_1\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right]+Nc_pT_2\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right].$$

11. 同上，循环过程由两个等容过程和两个絕热过程所构成的（状态依次为：1)V_1, S_1, T_1; 2)V_1, S_2; 3)V_2, S_2, T_2; 4)V_2, S_1; 5)V_1, S_1, T_1)。

解 利用习題2的結果，我們求得：

$$R=Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right]+Nc_vT_1\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

12. 两个容器中裝有相同的理想气体，它們具有相同的温度 T_0 和相同的粒子数 N，但具有不同的体积 V_1 和 V_2；試求把这两个容器联通时所可能获得的极大功。

解 只要过程是可逆的，亦即只要熵保持不变，就可以获得极大功；这时所作的功等于过程前、后的能量之差（§19）。在容器联通以前，两个气体的熵等于它們的熵之和，根据(43.6)式它等于

$$S_0 = Nk\ \ln\frac{e^2V_1V_2}{N^2} + 2Nc_v\ \ln T_0.$$

在容器联通以后，气体由 $2N$ 个粒子所构成，在某个温度 T 下占据体积 V_1+V_2。它的熵

$$S = 2Nk\ \ln\frac{e(V_1+V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

从条件 $S_0 = S$ 我們求得温度 T：

$$T = T_0\left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

在容器联通以前，两个气体的能量为 $E_0 = 2Nc_vT_0$。在容器联通以后，两个气体的能量为 $E = 2Nc_vT$。因此极大功为

$$R_{max} = E_0 - E = 2Nc_v(T_0 - T) = 2Nc_vT_0\left[1-\left(\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\right].$$

13. 同上题，但是在容器联通以前，气体具有相同的压强 P_0，而具有不同的温度 T_1 和 T_2。

解 类似于习题 12 的解法我們求得：

$$R_{max} = Nc_v\left\{T_1+T_2-2\nu\sqrt{T_1T_2}\left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}\right\}.$$

14. 为了把理想气体在恒定温度（等于媒质的温度 $T=T_0$）下从压强 P_1 压縮到压强 P_2，試求对它所必須作的极小功。

解 根据(20.2)式，极小功 $R_{min} = (E_2-E_1) - T_0(S_2-S_1) + P_0(V_2-V_1)$，其中角标 1 和 2 分别表示气体在压縮前、后的量。在这里所給定的情形下，能量 E 不发生变化（因为温度不变），即 $E_2 - E_1 = 0$。利用(43.7)式，我們求得压强从 P_1 改变到 P_2 时熵的改变为：$S_2 - S_1 = Nk\ln\frac{P_1}{P_2}$，而体积的改变为：$V_2 - V_1 = NkT_0\left(\frac{1}{P_2}-\frac{1}{P_1}\right)$。由此我們求出：

$$R_{min} = NkT_0\left[\ln\frac{P_2}{P_1} + P_0\left(\frac{1}{P_2}-\frac{1}{P_1}\right)\right].$$

15. 把理想气体在恒定体积下从温度 T 冷却到媒质的温度 T_0，試求这时

所可能获得的极大功。

解 根据普遍公式(20.3)，我們求得：

$$R_{max}=Nc_v(T-T_0)+Nc_vT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

16. 同上题，气体从温度T冷却到媒质的温度T_0，但同时它的压强也从P膨脹到媒质的压强P_0。

解

$$R_{max}=Nc_v(T-T_0)+NkT_0\ln\frac{P}{P_0}+Nc_pT_0\ln\frac{T_0}{T}+Nk\left(T\frac{P_0}{P}-T_0\right).$$

17. 气体从一个絕热的大热庫流入一个絕热的空容器，热庫的温度为T_0，热庫中的压强保持恒定。試求在这个过程中气体温度的改变。

解 气体在容器中的能量E等于气体在热庫中所具备的能量E_0加上气体从热庫"排出"的过程中对气体所作的功。因为气体在热庫中的状态可以看成是稳定的，所以我們得到$W_0=E$的条件(参看§18)。因此气体在容器中的溫度为

$$T=\gamma T_0.$$

§44. 能量均分定律

在考虑到各种量子效应来詳細計算气体的热力学量以前，先从純經典統計学的观点来研究一下这个問題是有益处的。以后我們将看到：在怎样的情形下以及在怎样的程度上这样得到的結果可以应用到实际气体上去。

分子是原子所构成的系統，原子在一定的平衡位置附近作微小的振动，这些平衡位置相应于它們的相互作用势能为极小。同时相互作用势能的形式为

$$u=\varepsilon_0+\sum_{i,k=1}^{r_{振动}}a_{ik}q_iq_k,$$

式中ε_0是所有的原子都处于平衡位置时的相互作用势能；各q是表征原子对平衡位置偏离程度的坐标，第二項是这些坐标的二次函数。在这个函数中坐标的数目$r_{振动}$是分子振动的自由度的数

目。

自由度的数目可以由分子中的原子数 n 来决定。就是説，n 个原子的分子总共有 $3n$ 个自由度。其中三个对应于分子整体的平动，三个对应于分子整体的轉动。如果全部原子都位于一条直綫上(特别是，在双原子分子的情形)，則轉动自由度总共为 2。由此可見，n 个原子的非直綫型分子总共有 $3n-6$ 个振动自由度，而直綫型分子有 $3n-5$ 个振动自由度。在 $n=1$ 时，当然根本就沒有振动自由度，因为原子的三个自由度全部相应于分子的平动了。

分子的总能量 ε 是勢能和动能之和。动能是所有动量的二次函数，动量的数目等于分子的自由度总数 $3n$。因此能量 ε 具有形式 $\varepsilon=\varepsilon_0+f_{\text{II}}(p, q)$，其中 $f_{\text{II}}(p, q)$ 是动量和坐标的二次函数；这个函数中的自变量的总数为 $l=6n-6$ (对于非直綫型分子)或 $l=6n-5$(对于直綫型分子)；在单原子气体的情形中，$l=3$，因为能量的表达式中根本不出現坐标。

把能量的这个表达式代入公式(41.5)，我們有：

$$F=-NkT\ln\frac{e\cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{N}\int e^{-\frac{f_{\text{II}}(p,q)}{kT}}d\tau.$$

为了确定上式中的积分对溫度的依賴关系，我們对函数 $f_{\text{II}}(p, q)$ 所依賴的所有 l 个自变量作 $p=p'\sqrt{T}$，$q=q'\sqrt{T}$ 的变换。由于这个函数是二次式，所以有：

$$f_{\text{II}}(p, q)=Tf_{\text{II}}(p', q'),$$

因而在被积式的指数中的 T 被消去了。而包含在 $d\tau$ 中的这些自变量的微分經过变换后給出一个 $T^{\frac{l}{2}}$ 的因子，它可以提到积分号外面来。对各振动坐标 q 进行积分所遍及的坐标值范圍应該相当于原子的振动保持在分子內部的范圍。但是，由于被积函数随着 q 的增加而很快地減小，所以积分可扩展到从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的整个区域，就像对所有的动量值进行积分时那样。于是，我們所作的变量

代换并不改变积分的上下限，因而整个积分是一个与温度无关的常数。对分子质心坐标进行积分所给出的结果就是气体所占据的体积 V，考虑到这一点，结果我們就得到自由能的表达式为

$$F=-NkT\ln\frac{AVe^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}T^{\frac{l}{2}}}{N}$$

（A是常数）。把对数展开，我們就得到与比热为常数情形下的(43.2)式同一类型的表达式，在这里常数比热等于

$$c_v=\frac{l}{2}k. \tag{44.1}$$

相应地，比热 $c_p=c_v+k$ 等于

$$c_p=\frac{l+2}{2}k. \tag{44.2}$$

因此，我們看到純粹經典的理想气体应該具有常数比热。同时公式(44.1)使我們找到下述法則：分子能量 $\varepsilon(p,q)$ 中的每一个变量在气体的比热 c_v 中都占有相等的一份 $\frac{k}{2}$，也就是說每一个变量在气体的能量中都占有相等的一份 $\frac{kT}{2}$。这个法則称为能量均分定律。

对于平动的和轉动的自由度来說，能量 $\varepsilon(p,q)$ 中只包含与它們对应的动量，注意到这一点，我們可以說，这两类自由度中的每一个自由度对比热的貢献等于 $\frac{k}{2}$。对于每一个振动自由度来說，能量 $\varepsilon(p,q)$ 中包含有两个变量（坐标和动量），因而每一个振动自由度对比热的貢献等于 k。

对于我們在这里所討論的模型，很容易在普遍形式下求得气体分子按能量的分布。为了方便起見，我們現在假定：分子的能量是从 ε_0 开始算起的，也就是說，在 $\varepsilon(p,q)$ 的表达式中把这个常数去掉。我們来考虑分子相空間中这样一个体积：其中的点所对应

的能量值 $\varepsilon(p,q)$ 小于和等于某个給定值 ε。換句話說，我們来确定 $\tau(\varepsilon)=\int d\tau$ 的积分，这积分所遍及的区域为 $\varepsilon(p,q)\leqslant\varepsilon$。根据上面所述，$\varepsilon(p,q)$ 是 l 个变量的二次函数。代替能量 $\varepsilon(p,q)$ 依賴于 l 个变量 p, q，我們引入 l 个新变量 $p'=\frac{p}{\sqrt{\varepsilon}}$，$q'=\frac{q}{\sqrt{\varepsilon}}$。于是条件 $\varepsilon(p,q)\leqslant\varepsilon$ 变換为

$$\varepsilon(p', q')\leqslant 1,$$

而 $\int d\tau$ 变为 $\varepsilon^{\frac{l}{2}}\int d\tau'$。积分 $\int d\tau'$ 显然不依賴于 ε，因此，$\tau=$ 常数 $\varepsilon^{\frac{l}{2}}$。由此得出

$$d\tau(\varepsilon)=\text{常数}\ \varepsilon^{\frac{l}{2}-1}\,d\varepsilon,$$

以及按能量的几率分布为

$$dw_\varepsilon=Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\varepsilon^{\frac{l}{2}-1}\,d\varepsilon.$$

由归一化条件确定 A，我們就求出：

$$dw_\varepsilon=\frac{1}{(kT)^{\frac{l}{2}}\Gamma\left(\frac{l}{2}\right)}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\varepsilon^{\frac{l}{2}-1}\,d\varepsilon. \qquad (44.3)$$

习 题

試求在相对論性的极限情形下（粒子的能量和动量之間的关系为 $\varepsilon=cp$，c 是光速）理想气体的比热。

解 根据(41.5)，我們有：

$$F=-NkT\ln\frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty e^{-\frac{cp}{kT}}4\pi p^2\,dp.$$

进行积分后我們得到：

$$F=-NkT\ln\frac{AVT^3}{N}$$

（A 是常数）。由此我們得到比热的值为：

$$c_v = 3k,$$

即两倍于非相对論性单原子气体的比热。

§45. 单原子理想气体

为了彻底計算出理想气体的自由能（其余的热力学量也就同它一起計算出来），需要把公式(42.3)中对数宗量中的配分函数

$$Z = \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{kT}}$$

具体地計算出来。式中 ε'_k 是原子或分子的能級（把粒子的平动动能去掉）。如果求和是遍及所有不同的能級来进行的，那末必須考虑到能級可能是簡并的，因而相应的一項在遍及全部状态的求和中出現的次数必須等于簡并度。我們用 g_k 来代表能級的簡并度；由于这种关系，能級的簡并度常常称为能級的統計权重。为了簡便起見，我們省略掉 ε'_k 上的一撇而把我們所感兴趣的配分函数写成形式

$$Z = \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}. \tag{45.1}$$

气体的自由能为

$$F = -NkT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} Z\right]. \tag{45.2}$$

現在来考虑单原子气体，首先，我們提出下述的重要事实。气体中处于激发态（包括相应于原子电离的連續譜中的状态在內）的原子数随着溫度的升高而增加。当溫度不太高时，气体中电离原子的数目相对地讲是微乎其微的。但重要的是：只要在 kT 与电离能 $I_{电离}$ 同数量級的溫度下（而不只是在 $kT \gg I_{电离}$ 的条件下——关于这一点参看 §102），气体实际上已經差不多完全电离了，因此

任何气体只有在满足 $kT \ll I_{电离}$ 的条件[①] 的温度下来进行研究才是有意义的。

大家知道，原子譜項（不考虑它們的精細結构）是这样分布的：基态能級到第一激发态能級的距离是同电离能的大小差不多的。因此在 $kT \ll I_{电离}$ 的温度下，实际上气体中不仅沒有电离的原子而且也沒有激发的原子，以致所有的原子都可以认为是处于基态。

首先，我們来考虑原子的最簡单的情形，这些原子在它們的基态中既沒有軌道动量矩，也沒有自旋动量矩($L=S=0$)；例如，惰性气体的原子就是这样的。这时基态能級不是簡并的，因而配分函数归結为一項：$Z=e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$。对于单原子气体通常假設 $\varepsilon_0=0$，即能量是从原子的基态能級开始算起的；于是 $Z=1$。把(45.2)中的对数分解为几項之和，我們就得到(43.2)型的自由能表达式，其常数比热为

$$c_v=\frac{3}{2}k, \tag{45.3}$$

而化学常数等于

$$\zeta=\frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{45.4}$$

所得到的这个比热值完全是由于原子的平动自由度所引起的——每个自由度为 $\frac{k}{2}$；順便提醒一下：气体粒子的平动总是准經典的。自然，在这里所給的条件下（气体中不存在激发原子）"电子

① 各种原子的温度値 $I_{电离}/k$ 位于 5×10^4°K（鹹金屬原子）和 28×10^4°K（氦）之間。

的自由度"是根本不会影响到热力学量的①。

从上面所得的表达式可以推导出玻耳兹曼統計适用性的判据。在这种統計中是假定 $\bar{n}_k$ 这个数很小的:

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}} \ll 1$$

(見(37.1))。显然,充分的条件是需要滿足

$$e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1.$$

从(45.3—4)式把 c_v 和 ζ 的值代入(43.4),我們就求得化学势 $\mu=\frac{\Phi}{N}$ 为:

$$\mu = kT\ \ln\left[\frac{P}{(kT)^{\frac{5}{2}}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\right] = kT\ \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \qquad (45.5)$$

因此我們得到判据

$$\frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \ll 1. \qquad (45.6)$$

这个条件要求在給定的溫度下气体足够稀薄。把实际的数字值代入以后发現:事实上对于所有的原子气体(和分子气体)来說,只有当气体的密度很大以致于粒子間的相互作用变得很重要的情况下这个条件才会被破坏,而这时气体也已經絕对不能认为是理想气

① 自然,热力学量的"电子部分"无論在什么条件下都不能用經典的方式来考虑。必須指出以下的情况(实质上这种情况是我們早已默认的):在經典統計学中原子应該看成是沒有內部結构的粒子。把电子同原子核的相互作用能量代入經典的分布公式中,会得出一个荒謬的結論:电子同原子核的相互作用能量具有形式 $-\frac{a}{r}$,其中 r 是电子与原子核之間的距离,a 是常数。把它代入后,我們就会在分布中得到一个因子 $e^{\frac{a}{rkT}}$,它在 $r=0$ 时变成无限大;这就意味着:在热平衡状态所有的电子都势必会"掉入"原子核中去。从这个荒謬結論也可以看出以經典力学为基础的統計学不能适用于原子内部的現象。

体了。

对于上面所得到的判据作如下的显而易見的解釋是很有用处的。由于大部分原子具有数量級为 kT 的能量，因而动量的数量級为 $\sqrt{mkT}$，所以可以説：所有的原子在相空間內所占据的体积其数量級为 $V(mkT)^{\frac{3}{2}}$。"占据"在这个体积内的有 $\sim V(mkT)^{\frac{3}{2}}/h^3$ 个量子态。在玻耳茲曼情形下，这个数目应当比粒子数 N 大得多，由此就得到了(45.6)。

最后我們再作如下的注解。我們在这一节中所得到的公式初看起来是同能斯脫定理发生矛盾的：无論是熵还是比热在 $T=0$ 时都不趋向零。但是，首先必須注意到：在能斯脫定理能够成立的那些条件下，所有的实际气体在足够低的温度下早已凝聚了。实际上，能斯脫定理要求物体的熵在 $T=0$ 时变为零，是要求在一定值的体积下。但是在 $T\to0$ 时所有物质的飽和蒸气压变得如此任意地小，以致于一定有限数量的物质在一定的有限体积下就不可能在 $T\to0$ 时保持气态了。

如果我們考虑一种由相互排斥的粒子所构成的气体模型，这种模型原则上是可能存在的，那末虽然这样的气体永远不会凝聚起来，但是在足够低的温度下玻耳茲曼統計也无論如何不再正确了；我們在下面会看到，应用費密或玻色統計所得出的表达式就滿足能斯脫定理。

§46. 单原子气体。电子动量矩的影响

如果在原子的基态中，动量矩 L 或 S 之一不等零，那么基态能級仍然沒有精細結构。实际上，基态能級不存在精細結构总是由于軌道动量矩 L 等于零的緣故；而自旋 S 常常是不等于零的(例如，鹹金屬蒸气中的原子)。

具有自旋 S 的能級的簡并度为 $2S+1$。与上节所考虑的情形

的全部差别只在于：配分函数Z变为等于$2S+1$(而不再等于1了)，由于这个緣故，化学常数(45.4)被附加上一个量[①]

$$\zeta_S=\ln(2S+1). \tag{46.1}$$

如果原子的基态譜项具有精細結构，那么必須注意到：这种結构的能量間距一般来讲，是可能同kT相比的；因此在配分函数中应該考虑到基态譜項精細結构的所有成分。

大家知道，精細結构的成分(在同样的軌道动量矩L和自旋S下)因原子总动量矩值的不同而不同。我們用ε_J来代表这些能級(以其中最低的能級作为計算能量的起点)。具有给定J的每个能級按总动量矩不同取向的簡并度为$2J+1$[②]。所以配分函数具有如下形式

$$Z=\sum_J(2J+1)e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}}; \tag{46.2}$$

求和是遍及所有可能的(在一定的L和S下)J值来进行的。我們得到自由能为:

$$F=-NkT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_J(2J+1)e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}}\right]. \tag{46.3}$$

这个表达式在两种极限情形下可以大大簡化。我們假定溫度是如此地高，以致kT远远大于精細結构的所有間距:

$$kT\gg\varepsilon_J.$$

---

① 为了提供参考起見，我們写出基态統計权重(簡并度)为g的单原子理想气体的化学势公式:

$$\mu=kT\ln\left[\frac{P}{g(kT)^{5/2}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\right]=kT\ln\left[\frac{N}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}\right]. \tag{46.1a}$$

这个公式也适用于由基本粒子所构成的玻耳兹曼气体；例如对于电子气体来說$g=2$。

② 我們假定在原子中发生的耦合是所謂罗素-桑德斯(Russell-Saunders)的情形——例如，参看本教程第三卷“量子力学”，§67。

于是可以令 $e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}}\cong 1$，因而 Z 就直截变为等于精细結构成分的总数 $(2S+1)(2L+1)$。出現在自由能公式中的常数比热仍然是以前的 $c_v=\frac{3}{2}k$，而附加到化学常数(45.4)上的量为

$$\zeta_{SL}=\ln(2S+1)(2L+1). \tag{46.4}$$

在相反的极限情形下，即当 kT 远远小于精細結构的間距时①，所得到的热力学量表达式是一样的(ζ 不同)。在这种情形下在和式(46.2)中可以忽略掉所有的項，而只保留 $\varepsilon_J=0$ 的一項(精細結构的最低成分，即原子的基态能級)。結果附加到化学常数(45.4)上的項等于

$$\zeta_J=\ln(2J+1), \tag{46.5}$$

式中 J 是原子在基态的总动量矩。

由此可見，当原子的基态譜項存在精細結构时，气体的比热在足够低和足够高的溫度下具有相同的常数值，而在中間的溫度下随溫度而变化，并通过一极大值。但是必須注意：对于实际上在这里所可能討論的气体(重金屬的蒸汽、原子状态的氧等等)而言，重要的只是高溫区域，这时气体的比热已經是常数。

到現在为止，我們完全沒有考虑原子中可能存在的不等于零的核自旋 i。大家知道，核自旋的存在导致所謂原子能級的超精細分裂。但是，这种結构的間距是如此微小，以致于差不多在气体以气态存在的所有溫度下，都可以认为它們比 kT 小得多②。因此在計算配分函数时，超精細結构多重态的各个成分之間的能量差

---

① 举例来說，氧原子三重基态譜項諸成分的 $\frac{\varepsilon_J}{k}$ 值等于230°和320°，铁原子五重基态譜項諸成分的 $\frac{\varepsilon_J}{k}$ 值从600°到1400°，氯原子双重基态譜項的 $\frac{\varepsilon_J}{k}$ 值等于1300°。(基态譜項的最低成分选擇为0°)。

② 各种原子的超精細結构間距所相应的溫度范圍是从0.1°到1.5°。

可以完全忽略不計，而可以把这种分裂只考虑为使全部能級的簡并度(因而也就是使配分函数 Z)增加为 $2i+1$ 倍。相应地，在自由能中出現了附加的“原子核的”一項

$$F_{核}=-NkT\ln(2i+1). \qquad (46.6)$$

这一項并不改变气体的比热(相应的能量 $E_{核}=0$)，而只是使熵改变 $S_{核}=Nk\ln(2i+1)$，也就是使化学常数改变 $\zeta_{核}=\ln(2i+1)$。

由于核自旋同电子壳层之間的相互作用极其微弱，热力学量的“原子核”部分在各种热过程中通常都不起任何作用，因而在所有的方程式中都消去了。因此我們像通常所做的那样省略掉这些項；换句話說，我們假定熵并不是从零算起，而是以由核自旋所引起的值 $S_{核}$ 作为計算熵的起点。

§47. 分子由不同原子构成的双原子气体。分子的轉动

現在我們来計算双原子气体的热力学量，首先应当指出：正像单原子气体只有在 kT 远小于电离能的溫度下来进行研究才有意义一样，双原子气体也只有在 kT 远小于分子离解能的条件下才可以这样考虑[①]。这种情况也就使得我們在配分函数中只需要考虑分子的电子基态譜項。

我們从研究一个最重要的情形开始，这种情形就是气体分子在其电子基态既沒有自旋、也沒有繞軸轉动的軌道动量矩($S=0$, $\Lambda=0$)的情形；当然，这样的电子譜項不会具有精細結构。此外，必須区别由不同原子所构成的分子(包括由同一种元素的不同同位素所构成的情形在内)和由相同原子所构成的分子这两种情形，因为后一种情形具有某些特点。在这一节中我們将认为分子是由

① 举例来說，某些双原子分子的溫度 $I_{离解}/k$ 为：H_2:52000°；N_2:85000°；O_2:59000°；Cl_2:29000°；NO:61000°；CO:98000°。

不同原子所构成的。

大家知道，双原子分子的能級在通常的近似下是由三个独立部分組成的——电子能(其中也包括两个原子核在它們的平衡位置上的庫侖相互作用能量，并且我們以两个孤立原子的能量之和作为計算电子能的起点)、轉动能和原子核在分子內的振动能。对于单重态的电子譜項而言，可以把这些能級写成形式[①]

$$\varepsilon_{vK}=\varepsilon_0+\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2}{2I}K(K+1). \tag{47.1}$$

式中 ε_0 是电子能，$\hbar\omega$ 是振动量子，v 是振动量子数，K 是轉动量子数(分子的轉动动量矩)，$I=m'r_0^2$ 是分子的轉动慣量($m'=\dfrac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ 是两个原子的折合质量，r_0 是两个原子核之間的距离的平衡值)。

把(47.1)代入配分函数，后者显然分解为三个独立的因子：

$$Z=e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}Z_{轉}Z_{振}, \tag{47.2}$$

式中“轉动的”和“振动的”配分函数决定于

$$Z_{轉}=\sum_{K=0}^{\infty}(2K+1)e^{-\left(\frac{\hbar^2}{2kTI}\right)K(K+1)}, \tag{47.3}$$

$$Z_{振}=\sum_{v=0}^{\infty}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(v+\frac{1}{2}\right)}, \tag{47.4}$$

在 $Z_{轉}$ 中的因子 $(2K+1)$ 是由于考虑到轉动能級按动量矩 $\mathbf{K}$ 的不同取向的简并化。相应地，自由能被表示为三部分之和的形式：

$$F=-NkT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+F_{轉}+F_{振}+N\varepsilon_0 \tag{47.5}$$

($m=m_1+m_2$ 是分子的质量)。第一項可以称为“平动”部分 $F_{平}$(因为它是由于分子的平动自由度而引起的)，而

---

① 例如，参看本教程第三卷“量子力学”，§79，公式(79.8)。

$$F_{\text{轉}} = -NkT \ln Z_{\text{轉}}, \quad F_{\text{振}} = -NkT \ln Z_{\text{振}} \tag{47.6}$$

可以称为“轉动”部分和“振动”部分。平动部分总是可以表示为(43.2)型的公式，其常数比热为 $c_{\text{平}} = \frac{3}{2}k$，而化学常数为

$$\zeta_{\text{平}} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{47.7}$$

气体的总比热可以写成几項之和的形式:

$$c_v = c_{\text{平}} + c_{\text{轉}} + c_{\text{振}}, \quad c_p = c_{\text{平}} + c_{\text{轉}} + c_{\text{振}} + k, \tag{47.8}$$

其中的每一項分别相当于分子的平动的、轉动的和原子在分子內的振动的热激发。

我們来計算自由能的轉动部分。如果溫度是如此地高，以致

$$kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(“轉动量子”$\frac{\hbar^2}{2I}$比 kT 小得多①)，那末在配分函数(47.3)中只有 K 很大的那些項才起主要的作用。但是，当 K 值很大时，分子的轉动是准經典的。因此在这种情形下，配分函数 $Z_{\text{轉}}$ 可以用相应的經典的积分来代替:

$$Z_{\text{轉}} = \int e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{M})}{kT}} d\tau_{\text{轉}}, \tag{47.9}$$

式中 $\varepsilon(\mathbf{M})$ 是轉动动能的經典表达式，它是动量矩 $\mathbf{M}$ 的函数。引入与分子一起轉动的坐标系 ξ, η, ζ(ζ 軸沿着分子的軸的方向)，并且注意到: 双原子分子具有两个轉动自由度，而直綫型力学系統的轉动动量矩是与它的軸垂直的，我們就可以写出:

$$\varepsilon(M) = \frac{1}{2I}(M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

① 事实上，除了氫的两种同位素之外，这个条件对于所有的气体来說都是滿足的，举例来說，几种分子的 $\frac{\hbar^2}{2kI}$ 值为: H_2:85.4°; D_2:43°; HD:64°; N_2:2.9°; O_2:2.1°; Cl_2:0.36°; NO:2.4°; HCl:15.2°。

体积元 $d\tau_{轉}$ 是微分 $dM_\xi dM_\eta$ 和对应于 M_ξ, M_η 的“广义坐标”的微分（即繞 ξ 和 η 軸旋轉的无限小角度）$d\varphi_\xi d\varphi_\eta$[①] 的乘积再除以 $(2\pi\hbar)^2$。但是繞 ξ 和 η 軸旋轉的两个无限小角度的乘积不是别的，而就是相对于第三个軸 ζ 的方向的立体角元 do_ζ; 对立体角进行积分后得到 4π。因此，我們得到[②]:

$$Z_{轉}=\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2}\iint\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[-\frac{1}{2kTI}(M_\xi^2+M_\eta^2)\right]dM_\xi dM_\eta=$$

$$=\frac{2kI}{\hbar^2}T.$$

由此得出自由能为

$$F_{轉}=-NkT\ln kT-NkT\ln\frac{2I}{\hbar^2}. \tag{47.10}$$

由此可見，当所考虑的溫度不太低时，比热的轉动部分是常数，并且等于 $c_{轉}=k$，这同 § 44 中經典考虑所得到的普遍結果相符 $\left(\text{每个轉动自由度的貢献为}\frac{k}{2}\right)$。化学常数的轉动部分等于 $\zeta_{轉}=\ln\frac{2I}{\hbar^2}$。在下面我們将看到：在一个相当大的溫度范圍內，$kT\gg\frac{\hbar^2}{2I}$ 的条件是滿足的，而同时自由能的振动部分以及比热的振动部分都不存在。在这个范圍內，双原子气体的比热等于 $c_v=c_{平}+c_{轉}$，即

$$\left.\begin{aligned}c_v&=\frac{5}{2}k\\ c_p&=\frac{7}{2}k\end{aligned}\right\} \tag{47.11}$$

---

① 必須注意：这种写法在某种意义下是一种符号式的写法，因为 $d\varphi_\xi$ 和 $d\varphi_\eta$ 不是軸的位置的任何函数的全微分。

② $Z_{轉}$ 的这个值也可以用另一种方法来求得：考虑到配分函数(47.3)中的 K 值很大，从而把对 K 的求和用对 K 的积分来代替，我們就求得：

$$Z_{轉}\cong\int_0^\infty 2Ke^{-\frac{K^2\hbar^2}{2IkT}}\,dK=\frac{2kTI}{\hbar^2}.$$

而化学常数 $\zeta=\zeta_{平}+\zeta_{轉}$ 为

$$\zeta=\ln\left[\frac{2I}{h^5}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{47.12}$$

在相反的低温极限情形下，

$$kT\ll\frac{h^2}{2I},$$

保留和式中的头两项就足够了：

$$Z_{轉}=1+3e^{-\frac{h^2}{IkT}},$$

在这样的近似下我們得到的自由能为：

$$F_{轉}=-3NkTe^{-\frac{h^2}{IkT}}. \tag{47.13}$$

由此得到熵为

$$S_{轉}=\frac{3Nh^2}{IT}e^{-\frac{h^2}{IkT}}\left(1+\frac{IkT}{h^2}\right), \tag{47.14}$$

比热为

$$c_{轉}=3Nk\left(\frac{h^2}{IkT}\right)^2e^{-\frac{h^2}{IkT}}. \tag{47.15}$$

由此可見，气体轉动部分的熵和比热在 $T\to0$ 时基本上按指数規律趋向于零。因此，在低温下双原子气体的行为就像单原子气体的行为一样；无論是它的比热的值或者是它們化学常数的值都与粒子质量为 m 的单原子气体所具有的值一样。

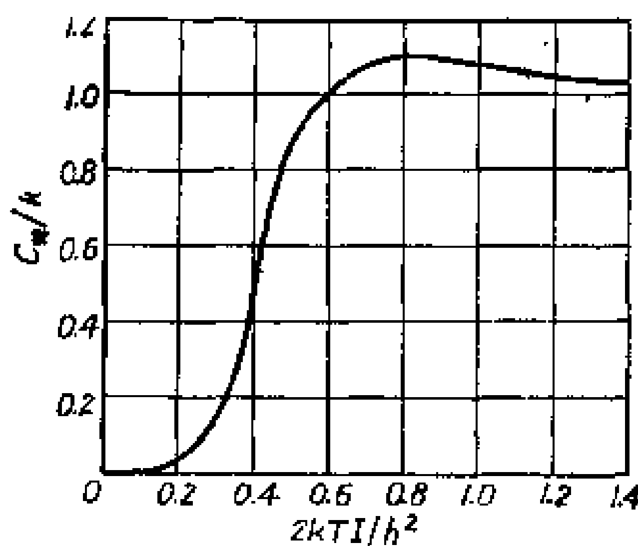


图 3

在任意温度的普遍情形下，配分函数 $Z_{轉}$ 应該用数值方法来計算。在图 3 中我們作出了 $\frac{c_{轉}}{k}$ 依賴于 $\frac{2kTI}{h^2}$ 的函数关系的曲綫。轉动部分的比热在 $kT=0.81\left(\frac{h^2}{2I}\right)$ 时具有极大值，等于 $1.1k$，然后漸近

地趋向于經典值 k①。

§48. 分子由相同原子构成的双原子气体。分子的轉动

由相同原子构成的双原子分子具有一些特点，这些特点使得我們有必要对前节中所得到的某些公式加以修改。

首先让我們来討論使我們可以作經典考虑的高温极限情形，由于两个核是相同的，分子軸的两个相反的位置(区别只在于两个核的置換）現在对应于分子在物理上的同一个狀态。因此經典的配分函数(47.9) 应該除以 2。这个情况也使得化学常数改变，它变为

$$\zeta_{轉}=\ln\frac{I}{\hbar^2};\tag{48.1}$$

相当于在 $\zeta_{平}+\zeta_{轉}$ 之和(47.12)中去掉了对数宗量中的因子 2。

更重要的改变应該出現在需要作量子考虑的温度。由于事实上，整个問題的兴趣只在于把它应用到氫的两种同位素(H_2 和 D_2)上，所以我們在下面就只注意这两种气体了。大家知道②，由于核的量子力学对称的要求，使得在电子譜項 $^1\sum_g^+$（氫分子的基态譜項）中偶数 K 值的和奇数 K 值的轉动能級具有不同的核簡幷度：偶数(奇数) K 的能級只在两个核的自旋之和是偶数(奇数)的情形下出現，幷且当核自旋 i 为半整数时具有相对簡幷度：

$$g_g=\frac{i}{2i+1},\qquad g_u=\frac{i+1}{2i+1},$$

① 当 $2kTI/\hbar^2$ 很大时可以求得热力学量的漸近展开式。比热的展开式的头两項等于

$$\frac{c_{轉}}{k}=1+\frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2kTI}\right)^2.$$

但是必須注意：这个展开式是函数 $c_{轉}(T)$ 的一个不好的近似。

② 例如，参看本教程第三卷"量子力学"，§83。

当 i 为整数时具有相对简并度

$$g_g=\frac{i+1}{2i+1},\qquad g_u=\frac{i}{2i+1}.$$

按照通常对氫所采用的术語，处于核統計权重較大的状态中的氫分子称为正氫分子，而处于核統計权重較小的状态中的氫分子称为仲氫分子。因此，分子 H_2 和 D_2 具有以下的統計权重值：

$$H_2\left(i=\frac{1}{2}\right)\begin{cases}\text{正氫}\ \ g_u=\dfrac{3}{4},\\ \text{仲氫}\ \ g_g=\dfrac{1}{4},\end{cases}\qquad D_2(i=1)\begin{cases}\text{正氫}\ \ g_g=\dfrac{2}{3},\\ \text{仲氫}\ \ g_u=\dfrac{1}{3}.\end{cases}$$

角标 g 表示分子具有偶数的总核自旋（对于 H_2 是 0，对于 D_2 是 0，2）和偶数的轉动动量矩 K；角标 u 表示奇数的总核自旋（对于 H_2 和 D_2 都是 1）和奇数的 K 值。

在具有不同原子的分子中，全部轉动能級的核簡并度都是相同的，因此假如考慮到这种簡并性，那末也不过使得化学常数发生一个我們所不感兴趣的改变。但是这种簡并性在这里却导致配分函数本身形式的改变，現在应該把它写成如下的形式①：

$$Z_{\text{轉}}=g_gZ_g+g_uZ_u,\tag{48.2}$$

式中

$$Z_g=\sum_{K=0,2,\cdots}(2K+1)e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}K(K+1)},$$

$$Z_u=\sum_{K=1,3,\cdots}(2K+1)e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}K(K+1)}.\tag{48.3}$$

自由能发生相应的改变：

$$F_{\text{轉}}=-NkT\ln(g_gZ_g+g_uZ_u),\tag{48.4}$$

其余的热力学量亦然。在高溫下，

① 我們采用归一化的核統計权重（即使得 $g_g+g_u=1$），这种归一化意味着：熵的計算是以 $k\ln(2i+1)^2$ 的值为起点的，这相当于在§46末尾所采用的条件。

$$Z_g \cong Z_u \cong \frac{1}{2} Z_{轉} = \frac{kTI}{\hbar^2},$$

因此，对于自由能仍旧得到以前的經典表达式，这正是理所应当的。

当 $T \to 0$ 时，和式 Z_g 趋近于 1，而 Z_u 按指数规律趋近于 0；所以，在低温下气体的行为就像单原子气体的情形一样（比热 $c_{轉} = 0$），对气体的化学常数只需要附加上一个“核部分”，它等于 $\zeta_{核} = \ln g_g$。

显然，上述各公式只适合于处于完全热平衡状态的气体。在这样的气体中，正氫分子数和仲氫分子数的比值是一个依賴于溫度的确定的函数，按照玻耳兹曼分布它等于

$$\left.\begin{aligned} x_{H_2} &= \frac{N_{正H_2}}{N_{仲H_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \\ \frac{1}{x_{D_2}} &= \frac{N_{正D_2}}{N_{仲D_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \end{aligned}\right\} \tag{48.5}$$

当溫度从 0 变到∞时，比值 x_{H_2} 从 0 变到3，而 x_{D_2} 从 0 变到$\frac{1}{2}$（当 $T=0$ 时，所有的分子当然都处于 K 最小的状态，即处于 $K=0$ 的状态，这相当于純仲 H_2 或純正 D_2）。

但是必須注意：在分子碰撞时，总核自旋改变的几率是非常小的。因此正氫分子和仲氫分子的行为实际上就像氫的两种彼此不能轉变①的不同变态一样。因此在实际上碰到的并不是平衡的气体，而是正态和仲态的非平衡混合物，它們的相对的量是一个給定的常数值②。这种混合物的自由能等于两种成分的自由能之和。

特别是，当 $x=\infty$（純正 H_2 或純仲 D_2）时，我們有：

$$F_{轉} = -NkT \ln g_u Z_u.$$

---

① 不存在特殊的催化剂时。

② 对于通常长时間处于室溫下的气体来讲，这个比值等于 $x_{H_2}=3$，$x_{D_2}=\frac{1}{2}$。

在低温下$\left(\frac{\hbar^2}{2IkT}\gg 1\right)$，在$Z_u$中可以只保留和式的第一項，因此有$Z_u=3e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}$，因而自由能为

$$F_{\text{轉}}=N\frac{\hbar^2}{I}-NkT\ln 3g_u.$$

这表示：气体的行为就像单原子气体一样($c_{\text{轉}}=0$)，并且在化学常数中出現一个附加項$\ln 3g_u$，而在能量中出現一个常数項$\frac{N\hbar^2}{I}$——相当于全部分子都具有$K=1$时的轉动能。

§ 49. 双原子气体。原子的振动

气体热力学量的振动部分在非常高的温度下要比轉动部分重要得多，因为譜項振动結构的間距比轉动結构的間距大得多[1]。

但是，我們将认为温度只高到这样的程度：太高的振动能級基本上都沒有被激发。这时振动是微小的(因而也是简諧的)，因而能級由通常的表达式$\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)$来决定，这个式子我們已經在(47.4)中利用过。

振动配分函数$Z_{\text{振}}$(47.4)的計算是很容易的。由于級数收斂得很快，可以在形式上把求和扩展到$v=\infty$。我們假定以最低的($v=0$)振动能級作为計算分子能量的起点$\left(\text{即把}\frac{\hbar\omega}{2}\text{包括到(47.1)中的常数}\ \varepsilon_0\ \text{中去}\right)$。

于是我們有：

---

[1] 举例来說，某些双原子气体的$\frac{\hbar\omega}{k}$值为：H_2:6100°；N_2:3340°；O_2:2230°；NO:2690°；HCl:4140°。

$$Z_{振}=\sum_{v=0}^{\infty}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}v}=\frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}},$$

由此得出自由能为

$$F_{振}=NkT\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right), \tag{49.1}$$

熵为

$$S_{振}=-Nk\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)+\frac{N\hbar\omega}{T\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\right)}, \tag{49.2}$$

能量为

$$E_{振}=\frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} \tag{49.3}$$

比热为

$$c_{振}=k\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\right)^2}. \tag{49.4}$$

在图 4 中我們描出了$\frac{c_{振}}{k}$依賴于$\frac{kT}{\hbar\omega}$的函数关系的曲綫。

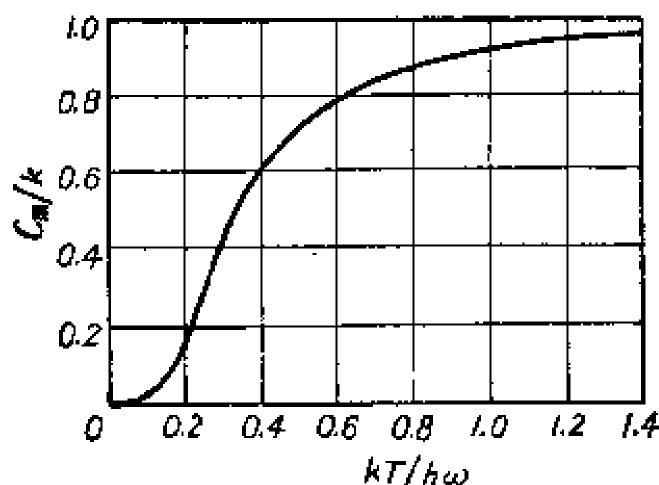


图 4

在低溫下($\hbar\omega\gg kT$)，所有这些量都按指数規律趋向于零:

$$F_{振}=-NkTe^{-\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

$$c_{振}=k\left(\frac{h\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\omega}{kT}}. \tag{49.5}$$

在高温下($h\omega\ll kT$)，我們有：

$$F_{振}=-NkT\ln kT+NkT\ln h\omega-N\frac{h\omega}{2}, \tag{49.6}$$

与此对应的常数比热为 $c_{振}=k$①，化学常数为 $\zeta_{振}=-\ln h\omega$。把它們分别同(47.11)，(47.12)的值相加，我們求得在温度 $kT\gg h\omega$ 时双原子气体的总比热等于②

$$c_v=\frac{7}{2}k,\qquad c_p=\frac{9}{2}k, \tag{49.7}$$

而化学常数为

$$\zeta=\ln\left[\frac{(2)I}{\omega h^6}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{49.8}$$

在这个公式中，对于由相同原子构成的分子来說，应該把因子(2)去掉。$E_{振}$ 的展开式中的头两項等于

$$E_{振}=NkT-\frac{1}{2}Nh\omega. \tag{49.9}$$

式中出現的常数項 $-\frac{1}{2}Nh\omega$ 是因为我們計算能量是以最低的量子能級作为起点的(即从"零点振动"能开始算起)，但是經典能量应該从势能的极小值开始算起。

当然，自由能的表达式(49.6)也可以用經典的方法求出来，因为当 $kT\gg h\omega$ 时，重要的是大的量子数 v，对于这些量子数来讲，运动是准經典的。角频率为 ω 的微振动的經典能量具有形式

① 再次与 § 44 的經典結果相符。

② 从图 4 中可以看到，实际上 $c_{振}$ 在 $kT\cong h\omega$ 时已經趋近于它的极限值 k 了(例如，当 $\frac{kT}{h\omega}=1$ 时，$c_{振}=0.93k$)。經典表达式可以适用的实用判别条件可以写为

$$kT\gg\frac{h\omega}{3}.$$

$$\varepsilon_{振}(p,q)=\frac{p^2}{2m'}+\frac{m'\omega^2q^2}{2}$$

(m' 是折合质量)。利用 ε 的这个表达式来进行积分，就給出了配分函数的值

$$Z_{振}=\frac{1}{2\pi\hbar}\iint_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\varepsilon_{振}}{kT}}dp\,dq=\frac{kT}{\hbar\omega},\qquad(49.10)$$

它与(49.6)[1] 相对应(由于积分收斂很快，对 dq 的积分可以从积分限 $-\infty$ 积到 $+\infty$)。

在足够高的溫度下，v 值很大的振动也被激发，在这种溫度下，振动的非簡諧性的效应以及振动同分子轉动的相互作用的效应都变得重要了(这两种效应原則上是同一数量級的)。由于 v 很大，对热力学量的相应的修正可以用經典的方法来确定。

我們把分子考虑为由两个粒子所构成的力学系統，在相对于它們的质心为靜止的坐标系中，它們按規律 $U(r)$ 相互作用着。經典地来讲以精确方式描述系統的轉动和振动的能量(哈密頓函数)是动能(具有折合质量 m' 的粒子的能量)和势能 $U(r)$ 之和。配分函数在对动量进行积分后归結为对坐标的积分:

$$\int e^{-\frac{U(r)}{kT}}dV,$$

对角度(在球坐标中)进行积分后，剩下的积分为

$$\int_0^\infty e^{-\frac{U(r)}{kT}}r^2dr.$$

如果令 $U(r)=U_0+\frac{1}{2}m'\omega^2(r-r_0)^2$，并且在积分时把变化緩慢的因子 r^2 用 r_0^2 来代替(其中 r_0 是两个粒子間的平衡距离，而 $U_0=$ $=U(r_0)$)，那末相当于分子的轉动和各种簡諧振动都是独立的近

[1] 这个值是把对 v 的求和用对 dv 的积分来代替后求得的。

似，就可以获得了。为了考虑振动的非简谐性以及各种振动同轉动的相互作用，我們現在把 $U(r)$ 写成

$$U(r)=U_0+\frac{m'\omega^2r_0^2}{2}(\xi^2-\alpha\xi^3+\beta\xi^4) \tag{49.11}$$

$\left(\xi=\dfrac{r}{r_0}-1,\ \alpha \text{ 和 } \beta \text{ 是常数}^{①}\right)$，然后从被积式中把因子

$$\exp\left\{-\left(U_0+\frac{1}{2}m'\omega^2r_0^2\xi^2\right)\Big/kT\right\}$$

提出来，再把被积式按 ξ 的幂次展开。在展开式中我們只保留到溫度的二次項(积分以后的)；对 $d\xi$ 的积分从积分限 $-\infty$ 积到 $+\infty$。展开式的零次項就是配分函数的通常的值，而其余所有的項都是所求的修正項。我們把中間的計算省略掉，而直接把对自由能的修正的最后結果写出来：

$$F_{\text{非諧}}=-N(kT)^2\frac{1}{2I\omega^2}\left[1+3\alpha-\frac{3}{2}\beta+\frac{15}{8}\alpha^2\right]. \tag{49.12}$$

由此可見，由于振动的非簡諧性（以及它們同轉动的相互作用）在自由能中所引起的修正項与溫度的平方成正比。相应地，对比热所附加的修正項与溫度的一次方成正比。

§ 50. 双原子气体。电子动量矩的影响

某些(誠然，为数是不多的)分子在它們的电子基态中具有不等于零的軌道动量矩或自旋。

大家知道，由于不等于零的軌道动量矩 Λ 的存在，使得电子譜項成为二重簡并的，对应于軌道动量矩相对于分子軸的两种可能的取向[②]。这种情况对气体的热力学量的影响的結果是：由于配分

① 这两个常数可以用分子的光譜常数来表示(参看本教程第三卷“量子力学”，§ 79)。

② 严格地讲，譜項是分裂成两个能級的(称为 Λ-二重态)，但是这两个能級之間的距离是如此地微小，以致在这里可以把它完全忽略不計。

函数增加了一倍，結果使化学常数附加一个量

$$\zeta_\Delta=\ln 2. \tag{50.1}$$

由于不等于零的自旋 S 的存在，使得譜項分裂成 $2S+1$ 个譜項；但是（当 $\Lambda=0$时），这些精細結构的間距是如此地微小，以致在計算热力学量时总是可以把它們忽略不計。自旋的存在仅仅导致所有的能級的簡并度增加到 $2S+1$ 倍，与此相应，使得化学常数附加一个量

$$\zeta_S=\ln(2S+1). \tag{50.2}$$

当 $S\neq0$, $\Lambda\neq0$ 时所产生的精細結构需要特殊的考虑。在这种情形下，精細結构的間距所可能达到的值使我們在計算热力学量时必須考虑到它們。我們来推导二重态电子譜項情形[①] 的公式。电子二重态的每个成分都具有它自己的振动的和轉动的結构，这两个成分結构的参量可以认为是相同的。因此在配分函数(47.2)中还要出現一个因子：

$$Z_{电}=g_0+g_1e^{-\frac{\Delta}{T}},$$

式中 g_0, g_1 是二重态的两个成分的簡并度，Δ 是它們之間的距离（以度来量度）。相应地使得自由能附加一項“电子的”部分：

$$F_{电}=-NkT\ln\left(g_0+g_1e^{-\frac{\Delta}{T}}\right). \tag{50.3}$$

我們也可以写出“电子的”比热：

$$c_{电}=k\frac{\left(\frac{\Delta}{T}\right)^2}{\left[1+\frac{g_0}{g_1}e^{\frac{\Delta}{T}}\right]\left[1+\frac{g_1}{g_0}e^{-\frac{\Delta}{T}}\right]}, \tag{50.4}$$

① 这种情形在 NO 中出现；分子 NO 的基态电子譜項是二重态 $\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$，其宽度（以度 °K 为单位）等于 $\Delta=178°K$。二重态的两个成分都是二重簡并的。

在氧中发生特殊的情况。分子 O_2 的基态电子譜項是距离非常窄的三重态 $^3\Sigma$，它們的宽度可以忽略不計。但是由于偶然的原因，次一个（激发态的）譜項 $^1\Delta$（二重簡并的）相距不太远；$\Delta=11.300°$，而在高温时可以被激发，因而对热力学量有所影响。

它应該添加到比热的其余部分上去。在 $T\to 0$ 和 $T\to\infty$ 这两种极限情形下，$c_{电}$ 显然趋向于 0，而在温度 $T\sim\Delta$ 时具有极大值。

习 題

試确定由于 O_2 分子第一激发态电子譜項(参看 183 頁的底注)所引起的对氧的自由能的修正項。溫度比振动量子大得多，但是比基态譜項 $^3\Sigma$ 和激发态譜項 $^1\Delta$ 之間的距离 Δ 小得多。

解 配分函数为

$$Z=3\frac{kT}{\hbar\omega}\cdot\frac{kTI}{\hbar^2}+2e^{-\frac{\Delta}{T}}\cdot\frac{kT}{\hbar\omega'}\cdot\frac{kTI'}{\hbar^2},$$

式中第一項和第二項各为基态譜項的和激发态譜項的配分函数，每一項都是电子因子、振动因子和轉动因子的乘积。因此，所求的对自由能的修正項为

$$F_{^1\Delta}=-NkT\ln\left(1+\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2}e^{-\frac{\Delta}{T}}\right)\cong-NkT\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2}e^{-\frac{\Delta}{T}},$$

式中 ω, r_0 和 ω', r_0' 各为在基态电子状态中的和在激发态电子状态中的角频率和原子核之間的平衡距离。

§51. 多原子气体

如同双原子气体一样，多原子气体的自由能可以表示为三部分之和——平动的、轉动的和振动的。平动部分仍旧由比热 $c_{平}$ 和化学常数 $\zeta_{平}$ 即

$$c_{平}=\frac{3}{2}k,\quad \zeta_{平}=\frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{51.1}$$

来表征。

由于多原子分子的轉动慣量值很大（因而相应地由于它們的轉动量子很小），多原子分子的轉动总是可以經典地来考虑[①]。多原子分子具有三个轉动自由度，因而在一般情形下具有三个不同

① 轉动的量子化效应只有在甲烷 CH_4 中才会被观察到，在甲烷中这种效应大約在 50°K 的溫度下显現出来(参看本节的习题)。

的主轉动慣量 I_1, I_2, I_3; 因此它的轉动动能是

$$\varepsilon_{轉}=\frac{M_\xi^2}{2I_1}+\frac{M_\eta^2}{2I_2}+\frac{M_\zeta^2}{2I_3}, \tag{51.2}$$

式中 ξ, η, ζ 是轉动坐标系的坐标，其坐标軸同分子的慣量主軸重合(我們暂时不考虑构成分子的諸原子排列在一条直綫上的特殊情形)。这个表达式应該代入到配分函数

$$Z_{轉}=\int' e^{-\frac{\varepsilon_{轉}}{kT}}d\tau_{轉}, \tag{51.3}$$

其中

$$d\tau_{轉}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}dM_\xi dM_\eta dM_\zeta d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta,$$

像平常一样，积分号上的一撇表示：积分应該只对分子在物理上彼此不同的取向来进行。

如果分子具有某些对称軸，那末繞这些軸的某些轉动使分子同它本身重合，因而其結果只不过是相同原子的置換。显然，分子在物理上相同的取向的数目等于分子繞各对称軸所容許的各种旋轉(包括恒等变換——旋轉360°——在內)的数目。用 σ 来代表这个数目[①]，我們可以在(51.3)中直截对一切取向进行积分，再把整个表达式除以 σ。

在三个无限小轉动角度的乘积 $d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta$ 中，可以把 $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ 看作是相对于 ζ 軸方向的立体角元 do_ζ。对 do_ζ 的积分是与对 $d\varphi_\zeta$ (繞 ζ 軸本身的轉动)的积分无关的，进行积分的結果等于 4π。以后对 $d\varphi_\zeta$ 进行积分的結果又給出 2π。再对 $dM_\xi dM_\eta dM_\zeta$ 进行积分(积分限从 $-\infty$ 到 $+\infty$)，結果我們求得：

$$Z_{轉}=\frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3}(2\pi kT)^{\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}=\frac{(2kT)^{\frac{3}{2}}(\pi I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}}{\sigma\hbar^3}.$$

① 例如，对于 H_2O(等腰三角形)来讲，$\sigma=2$；对于 NH_3(正三角錐体)来讲，$\sigma=3$；对于 CH_4(正四面体)来讲，$\sigma=12$；对于 C_6H_6(正六角形)来讲，$\sigma=12$。

由此得出自由能

$$F=-\frac{3}{2}NkT\ln kT-NkT\ln\frac{(8\pi I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}. \qquad (51.4)$$

因此按照 § 44, 轉动比热是:

$$c_{轉}=\frac{3}{2}k, \qquad (51.5)$$

而化学常数等于

$$\zeta_{轉}=\ln\frac{(8\pi I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^3}. \qquad (51.6)$$

如果多原子分子中所有的原子都排列在一条直綫上（直綫型分子），那末它也像双原子分子一样，具有两个轉动自由度和一个轉动慣量 I。轉动比热和化学常数也像双原子气体一样，等于

$$c_{轉}=k, \quad \zeta_{轉}=\ln\frac{2I}{\sigma h^2}, \qquad (51.7)$$

在这里对于非对称的分子(例如，NNO)来讲，$\sigma=1$，对于以中心为对称的分子(例如，OCO)来讲，$\sigma=2$。

对多原子气体自由能的振动部分的計算类似于我們对双原子气体所进行过的計算。区别在于：多原子气体所具有的振动自由度不止一个，而是若干个。就是說，n-原子的(非直綫型)分子显然具有 $r_{振}=3n-6$ 个振度自由度；而对于直綫型的 n-原子的分子，$r_{振}=3n-5$(参看 § 44)。振动自由度的数目决定分子的所謂簡正振动的数目，每一种簡正振动有它自己的角頻率 ω_α(角标 α 是簡正振动的編号)。必須注意：这些 ω_α 中的某些頻率可能彼此重合；在这种情形下我們說角頻率是簡并的。

在簡諧近似下，我們认为振动很微小(我們所考虑的也只是这样的溫度)，这时所有的簡正振动都是独立的，因而振动能量就是各个振动的能量之和。因此振动配分函数分解成各个振动的配分函数之积，而所得到的自由能 $F_{振}$ 是(49.1)型的表达式之和

$$F_{振}=NkT\sum_{\alpha}\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha}{kT}}\right). \tag{51.8}$$

在这个和式中每一个角频率出现的次数等于它的簡并度。对于其它热力学量的振动部分也相应地得到这种类型的和式。

每一种簡正振动在它本身的經典情形($kT\gg\hbar\omega_\alpha$)下对比热的貢献等于 $c_{振}^{(\alpha)}=k$; 当kT比最大的一个 $\hbar\omega_\alpha$ 还大时，我們就会得到

$$c_{振}=r_{振}k. \tag{51.9}$$

但是,事实上这个极限是达不到的,因为多原子分子通常在比这低得多的温度下就已經分解了。

多原子分子的各种角频率 ω_α 的值通常是散布在一个很大的范圍内的。随着温度的升高，各种簡正振动逐个“包含”到比热中去。这种情况使得多原子气体的比热往往可以在相当寬闊的溫度范圍内认为几乎是常数。

我們現在来討論一种从振动到轉动的特殊轉变的可能性，乙烷分子C_2H_6 就是这种例子。这种分子由两个 CH_3 原子团构成,它們彼此相隔一定的距离，并且以一定的方式相对地取向。分子的簡正振动之一是“扭振动”，在这种振动下，一个 CH_3 原子团相对于另一个 CH_3 扭轉。随着振动能量的增加,它們的振幅也在增长,最后在足够高的溫度下，振动轉变为自由轉动。結果这个自由度对比热的貢献在振动完全被激发时大約达到 k 的值，当溫度继續增高时开始下降,漸近地趋近于轉动的特征值$\frac{k}{2}$.

最后,应当指出:如果分子具有不等于零的自旋S(例如,分子NO_2,ClO_2),那末就使得化学常数附加一个量

$$\zeta_S=\ln(2S+1). \tag{51.10}$$

习　題

試确定甲烷在低溫下的轉动配分函数。

解 在第184頁的底注中已經指出，在足够低的温度下，甲烷的$Z_{\text{轉}}$应該用量子方法来进行計算。

CH_4分子具有正四面体的形状，因而轉动时像一个球状陀螺，因此它的轉动能級等于$\frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$，其中I是三个主轉动慣量的共同值，J是轉动量子数。因为H核的自旋等于$i=\frac{1}{2}$，而碳原子C^{12}的核自旋等于零，所以CH_4分子的总的核自旋可以等于0，1，2(相应的核統計权重为：1，3，5)①。对于每一个給定的J值来讲，对应于总核自旋每一个不同的值存在着一定数目的状态。在下表中給出了头五个J值在不同总核自旋时的状态数②：

核自旋：	0	1	2
$J=0$	—	—	1
$J=1$	—	1	—
$J=2$	2	1	—
$J=3$	—	2	1
$J=4$	2	2	1

如果我們假定熵是以$k\ln(2i+1)^4=k\ln 16$的值作为起点来計算的(参看第176頁的底注)，那末在考虑到轉动动量矩和核自旋各种取向的总簡并度后所得到的配分函数$Z_{\text{轉}}$的值还必須除以16。結果我們得到：

$$Z_{\text{轉}}=\frac{5}{16}+\frac{9}{16}e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}+\frac{25}{16}e^{-3\frac{\hbar^2}{IkT}}+\frac{77}{16}e^{-6\frac{\hbar^2}{IkT}}+\frac{117}{16}e^{-10\frac{\hbar^2}{IkT}}+\cdots.$$

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§103，习題4。

② 总核自旋值不同的甲烷分子的行为事实上就像各种变态的甲烷分子一样，这种情形与正氫和仲氫的情形相似。

第五章　費密分布和玻色分布

§52. 費密分布

如果理想气体的溫度(在給定的密度下)足够低，那末玻耳茲曼統計就不再适用而必須建立另一种統計，在这种統計中粒子在各量子态的平均占据数不能假定为很小。

但是，这种統計是随气体(考慮为由N个相同粒子所构成的系統)由何种波函数来描述而有所不同的。大家知道，这些波函数相对于任何一对粒子的交換来讲，不是反对称的，就是对称的：前一种情形发生于半整数自旋的粒子，后一种情形发生于整数自旋的粒子。

由反对称波函数来描述的粒子系統遵循所謂泡利原理：不可能有多于一个以上的粒子同时处在每一个量子态中。以这个原理为基础的統計称为費密統計(或費密-狄喇克統計①)。

类似于我們在§37中所做过的那样，我們把吉布斯分布应用于气体中处于給定量子态的全部粒子的集合；在§37中已經指出，即使在粒子之間存在着交換作用时也是可以这样做的。我們用Ω_k来代表这个粒子系統的热力势，根据普遍公式(35.3)，我們有：

$$\Omega_k = -kT\ln\sum_{n_k}\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k}, \qquad (52.1)$$

因为在第k个状态中的n_k个粒子的能量就是$n_k\varepsilon_k$。根据泡利原

---

① 这种統計是由費密对电子提出的，而它同量子力学的联系由狄喇克(1926)所闡明*。

* 譯者注：E. Fermi, *Z. Physik*, 36, 902(1926)；P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **A**112, 661(1926)。

理，每一个状态的占据数都只可能取 0 和 1 两个值，因此我們得到：

$$\Omega_k = -kT\ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right).$$

因为系統中的平均粒子数等于热力势 Ω 对化学势 μ 的取反号的微商，所以在現在的情形下，我們就得到所求的在第 k 个量子态中的平均粒子数为微商

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial\Omega_k}{\partial\mu} = \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}}{1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}},$$

或者最后写为

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}+1}. \tag{52.2}$$

这就是遵循费密統計的理想气体（为了簡短起見我們将把这样的气体称为费密气体）的分布函数。当 $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}} \ll 1$ 时，它过渡到玻耳兹曼分布函数①，这正是理所当然的。

费密分布由以下的条件来归一化

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}+1} = N, \tag{52.3}$$

式中 N 是气体中的粒子总数。这个等式以隐函数的形式确定了化学势对 T 和 N 的依賴关系。

把 Ω_k 对所有的量子态求和，就得到整个气体的热力势 Ω：

---

① 在玻耳兹曼統計中，表达式(52.1)应当按 $e^{(\mu-\varepsilon_k)/kT}$ 这个微小的量的冪次展开；展开式的第一项是

$$\Omega_k = -kTe^{(\mu-\varepsilon_k)/kT},$$

由此对 μ 进行微分，就重新得到玻耳兹曼分布公式。

$$\Omega=-kT\sum_k \ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right). \tag{52.4}$$

§53. 玻色分布

現在我們来研究由对称波函数描述的粒子所构成的理想气体，这种理想气体所遵循的統計称为玻色統計(或玻色-爱因斯坦統計)[1]。

在对称波函数的情形下，量子态的占据数不受任何限制，而可以具有任意的值。分布函数的推导可以像前一节那样来进行；我們写出：

$$\Omega_k=-kT\ln\sum_{n_k=0}^{\infty}\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k}.$$

出現在这里的几何級数只有当 $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}<1$ 时才是收斂的。因为这个条件对于所有的 ε_k($\varepsilon_k=0$也包括在内)来說都应該成立，所以显然在任何情形下都应該有：

$$\mu<0. \tag{53.1}$$

由此可見，在玻色統計中化学势总是負的。与此联系起来，应当提醒一下：在玻耳兹曼統計中化学势也总是負的（按絕对値来讲很大）；但是在費密統計中，μ 可以是負的，也可以是正的。

求出几何級数的和，我們得到：

$$\Omega_k=kT\ln\left(1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right).$$

由此我們求得平均占据数 $\bar{n}_k=-\dfrac{\partial\Omega_k}{\partial\mu}$ 为：

---

① 这种統計是玻色对光量子提出的，而以后为爱因斯坦(1924)所推广*。

* 譯者注：S. N. Bose, *Z. Physik*, **26**, 178(1924)；A. Einstein, *Berliner Ber.*, 1924, 261; 1925, 3, 18。

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} - 1}. \tag{53.2}$$

这就是遵循玻色統計的理想气体（为了簡短起見我們将称为玻色气体）的分布函数。玻色分布函数与費密分布函数的区别在于分母中在1前面的符号相反。也像費密分布函数那样，当 $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}} \ll 1$ 时，玻色分布函数自然地过渡到玻耳茲曼分布函数。气体中的粒子总数表示成公式

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} - 1}, \tag{53.3}$$

把 Ω_k 对所有的量子态求和，就得到整个气体的热力势 Ω:

$$\Omega = kT \sum_k \ln\left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}\right). \tag{53.4}$$

§ 54. 非平衡的費密气体和玻色气体

类似于在 § 40 中的那种做法，也可以計算出非平衡費密气体和玻色气体的熵，而从熵为极大值的条件出发又重新得到費密分布函数和玻色分布函数。

在費密气体的情形中，不可能有多于一个以上的粒子处在每个量子态中，但是 N_j 这个数并不小，一般来讲，是与 G_j 这个数同数量級的（这里所有的符号与 § 40 中的符号相同）。

N_j 个相同粒子分布在 G_j 个状态上（每个状态不可能有多于一个以上的粒子）的可能方式的数目不是别的，而就是从 G_j 个状态中选取 N_j 个状态的可能方式的数目，也就是从 G_j 个元素中选取 N_j 个元素的組合数。因此，我們有：

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!\,(G_j - N_j)!}. \tag{54.1}$$

把这个表达式取对数，并对(54.1)中三个阶乘的对数都应用公式 $\ln N!=N\ln\frac{N}{e}$，我們求得:

$$S=k\sum_j\{G_j\ln G_j-N_j\ln N_j-(G_j-N_j)\ln(G_j-N_j)\}. \tag{54.2}$$

再引入量子态的平均占据数 $\bar{n}_j=\frac{N_j}{G_j}$，最后我們得到非平衡费密气体的熵的表达式如下:

$$S=-k\sum_j G_j[\bar{n}_j\ln\bar{n}_j+(1-\bar{n}_j)\ln(1-\bar{n}_j)]. \tag{54.3}$$

从这个表达式为极大值的条件出发，根据方程式(40.8)很容易求出确定平衡分布的公式为:

$$\bar{n}_j=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}+1},$$

正如所希望的那样，它是同费密分布一致的。

最后，在玻色統計的情形下，在每个量子态中可以有任意个粒子数，所以統計权重 $\Delta\Gamma_j$ 就是 N_j 个粒子分布在 G_j 个状态上的一切可能方式的数目。这个数目等于①

① 我們所討論的是：譬如說，把 N_j 个相同的球分配到 G_j 个箱子中去有多少种方式的問題。我們把这些球表示成 N_j 个点按次序排列的一个序列的形式；我們把箱子編上号碼，并假定用 G_j-1 根竪綫，排列在点的序列中，来表示这些箱子間的分界。例如，下图

·|···||····|··

表示10个球分配在五个箱子内：第一个箱子内1个球，第二个箱子内3个球，第三个箱子内0个球，第四个箱子内4个球，第五个箱子内2个球。在这个序列中位置(点或竪綫所占据的位置)的总数是 G_j+N_j-1。我們所求的把球分配到箱子中去的方式的数目就是对这些竪綫选取 G_j-1 个位置的可能方式的数目，也就是从 N_j+G_j-1 个元素中选取 G_j-1 个元素的組合数，由此就得到在正文中所引用的公式。

$$\Delta\Gamma_j=\frac{(G_j+N_j-1)!}{(G_j-1)!\,N_j!}.\tag{54.4}$$

对这个表达式取对数，同时 1 比起 G_j+N_j 和 G_j 这两个很大的数来可以忽略不計，我們得到

$$S=k\sum_j\{(G_j+N_j)\ln(G_j+N_j)-N_j\ln N_j-G_j\ln G_j\}.\tag{54.5}$$

引入平均占据数 $\bar{n}_j$，我們可以把非平衡玻色气体的熵写成形式

$$S=k\sum_j G_j[(1+\bar{n}_j)\ln(1+\bar{n}_j)-\bar{n}_j\ln\bar{n}_j].\tag{54.6}$$

很容易証明：实际上导致玻色分布的就是这个表达式为极大值的条件。

自然，(54.2)和(54.5)这两个熵的公式在 $N_j\ll G_j$ 的极限情形下都过渡到玻耳兹曼公式(40.3)。費密統計和玻色統計的統計权重(54.1)和(54.4)也都过渡到玻耳兹曼表达式(40.2)(为此必須設 $G_j!\cong(G_j-N_j)!\,G_j^{N_j}$，$(G_j+N_j-1)!\cong(G_j-1)!\,G_j^{N_j}$)。但是，必須注意到：統計权重的这种过渡意味着在其中省略掉数量級为 $\frac{N_j^2}{G_j}$ 的項，这是不难証明的；一般来讲，这种項本身并不很小，但是在取对数后，它們在熵中所給出的修正項的数量級 $\frac{N_j}{G_j}$ 相对地讲是很小的。

最后，每个量子态中的粒子数很大(以致 $N_j\gg G_j$，$\bar{n}_j\gg1$)的极限情形是很重要的，我們来写出在这种情形下的玻色气体的熵的公式。从量子力学中大家知道，这种情形对应于場的經典波动图像。統計权重(54.4)具有形式

$$\Delta\Gamma_j=\frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j-1)!},\tag{54.7}$$

而熵为

$$S = k\sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}. \tag{54.8}$$

以后我們在§65中要用到这个公式。

§55. 基本粒子的費密气体和玻色气体

我們来研究由基本粒子（或者在所討論的情形下可以看成是基本粒子)所构成的气体。以前已經指出，对于通常的原子气体或分子气体来說，根本不需要应用費密分布或玻色分布，因为用玻耳茲曼分布来描述这些气体实际上总是足够精确的。

所有在这一节中推导出来的公式对于費密和玻色这两种統計具有完全类似的形式，差别只在于一个正、負号。在后文中，上面的符号总是对应于費密統計，而下面的符号总是对应于玻色統計。

基本粒子的能量归結为它的平动动能，平动动能总是准經典的。因此我們有：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \tag{55.1}$$

而分布函数就像通常那样过渡到在粒子相空間中的分布。同时应該注意到：在一定的动量值下，粒子的状态还取决于它的自旋方向。因此，把分布函数(52.2)或(53.2)乘以

$$g d\tau = g\frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3},$$

就得到了在相空間体积元 $dp_x dp_y dp_z dV$ 中的粒子数，式中 $g=2S+1$，而 S 是粒子的自旋，即粒子数等于

$$dN = \frac{g d\tau}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}. \tag{55.2}$$

对 dV 积分(这归結为以气体的总体积 V 来代替 dV)，我們得到按粒子动量分量 p_x, p_y, p_z 的分布。在动量空間中变换到球坐标，并对角度进行积分，我們就求得按动量絕对值的分布：

$$dN_p = \frac{gVp^2dp}{2\pi^2\hbar^3(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\pm 1)}, \tag{55.3}$$

$\left(式中\ \varepsilon=\frac{p^2}{2m}\right)$，或按能量的分布：

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\,\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\pm 1}. \tag{55.4}$$

这两个公式代替了經典的麦克斯韦分布。

把(55.4)对 $d\varepsilon$ 积分，我們得到气体中的粒子总数：

$$N = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\pm 1}.$$

引入新的积分变量 $\frac{\varepsilon}{kT}=z$，我們把上式改写为形式

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT)^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^{z-\left(\frac{\mu}{kT}\right)}\pm 1}. \tag{55.5}$$

这个公式以隐函数的形式确定气体的化学势 μ 对温度 T 和密度 $\frac{N}{V}$ 的依賴关系。

在公式(52.4)，(53.4)中，同样地把求和变换到积分，我們得到热力势 Ω 的表达式如下：

$$\Omega = \mp\frac{VgkTm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\,\ln(1\pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}})\,d\varepsilon.$$

进行分部积分，我們求得：

$$\Omega = -\frac{2}{3}\,\frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\pm 1}. \tag{55.6}$$

这个表达式同气体的总能量

$$E=\int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon=\frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\pm 1} \tag{55.7}$$

只差一个因子$-\frac{2}{3}$。同时注意到$\Omega=-PV$，我們因此就得到下述关系式：

$$PV=\frac{2}{3}E. \tag{55.8}$$

因为这个关系式是精确的，所以它在玻耳兹曼气体的极限情形下也应該滿足；事实上，我們把玻耳兹曼气体的值$E=\frac{3}{2}NkT$代入上式，就得到克拉珀龙方程。

在公式(55.6)中作变量代换$\frac{\varepsilon}{kT}=z$，我們求得：

$$\Omega=-PV=VT^{\frac{5}{2}}f\left(\frac{\mu}{T}\right), \tag{55.9}$$

式中f是一个宗量的函数，亦即$\frac{\Omega}{V}$是μ和T的$\frac{5}{2}$次齐次函数①。因此

$$\frac{S}{V}=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad 和 \quad \frac{N}{V}=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

是μ和T的$\frac{3}{2}$次齐次函数，而它們的比值$\frac{S}{N}$是零次齐次函数，即$\frac{S}{N}=\varphi\left(\frac{\mu}{T}\right)$. 由此可以看出：在絕热过程中($S=$常数)，比值$\frac{\mu}{T}$保持不变，又因为$\frac{N}{VT^{\frac{3}{2}}}$也只是$\frac{\mu}{T}$的函数，所以

---

① 如果按照表达式(55.9)来計算能量

$$E=N\mu+TS-PV=-\mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}-T\frac{\partial\Omega}{\partial T}+\Omega,$$

那末我們又重新得到关系式(55.8)。

$$VT^{\frac{3}{2}}=\text{常数}. \tag{55.10}$$

于是从(55.9)得出

$$PV^{\frac{5}{3}}=\text{常数}, \tag{55.11}$$

而同样地 $T^{\frac{5}{2}}P=$常数。这些等式同通常单原子气体的泊松絕热曲綫方程式(43.10)是一致的。但是，应当着重指出：公式(55.10–11)中的幂指数現在同比热的比值沒有关系（因为关系式 $\frac{c_p}{c_v}=\frac{5}{3}$ 和 $c_p-c_v=k$ 不再成立）。

把公式(55.6)改写成如下形式

$$P=\frac{g\sqrt{2}\,m^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2h^3}\int_0^\infty\frac{z^{\frac{3}{2}}dz}{e^{z-\frac{\mu}{kT}}\pm1}, \tag{55.12}$$

它同公式(55.5)一起以参量形式（参量是 μ）确定气体的物态方程，即 P, V 和 T 之間的关系。在玻耳兹曼气体的极限情形下（与此相应的是 $e^{\frac{\mu}{kT}}\ll1$），也可以从这些公式得到克拉珀龙方程，这是理所应当的。要证明这一点，只要把物态方程的展开式中的第一个修正項也同时計算出来就行了。

当 $e^{\frac{\mu}{kT}}\ll1$ 时，我們把(55.12)中的被积式按 $e^{\frac{\mu}{kT}-z}$ 的冪次展开成級数，保留展开式的头两項，我們就得到：

$$\int_0^\infty\frac{z^{\frac{3}{2}}dz}{e^{z-\frac{\mu}{kT}}\pm1}\simeq\int_0^\infty z^{\frac{3}{2}}e^{\frac{\mu}{kT}-z}\left(1\mp e^{\frac{\mu}{kT}-z}\right)dz=$$

$$=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}e^{\frac{\mu}{kT}}\left(1\mp\frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}e^{\frac{\mu}{kT}}\right).$$

以此代入(55.12)，我們有：

$$\Omega=-PV=-\frac{gVm^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}h^3}e^{\frac{\mu}{kT}}\left(1\mp\frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}e^{\frac{\mu}{kT}}\right).$$

如果只保留展开式的第一项，我們正好得到单原子气体化学势的玻耳茲曼値(公式(45.5)，在此公式中 g=1)。次一项給出所求的修正項，因此可以写出：

$$\Omega=\Omega_{0\text{玻}}\pm\frac{gVm^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}}}{16\pi^{\frac{3}{2}}h^{3}}e^{\frac{2\mu}{kT}}. \tag{55.13}$$

但是对所有的热力势用相应的变量来表示的微小增量（参看(24.16))都是相等的。因此，用 T 和 V 来表示 Ω 的修正項(借助于玻耳茲曼表达式也可以同样精确地做到这一点)，我們就直接得到对自由能的修正項：

$$F=F_{\text{玻}}\pm\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2g}\frac{N^{2}h^{3}}{V(kT)^{\frac{1}{2}}m^{\frac{3}{2}}}. \tag{55.14}$$

最后，对体积进行微分，我們就得到所求的物态方程：

$$PV=NkT\left[1\pm\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2g}\frac{Nh^{3}}{V(mkT)^{\frac{3}{2}}}\right]. \tag{55.15}$$

在这个公式中修正項很小的条件同玻耳茲曼統計能够适用的条件(45.6)自然是一致的。因此，我們看到：在給定的密度下，当溫度降低时(就是說，当理想气体开始簡幷化时)，由于发生理想气体的性质与經典性质的偏离，使得在費密統計中压强比它在通常气体中的値有所增加；可以說，在这种情形中，由于量子力学的交換效应使得粒子之間出現某种附加的有效的"排斥力"。

在玻色統計中，气体的压强値向相反的方面偏离——偏向比經典値小的方面；可以說，在这里粒子之間出現了某种有效"吸引力"。

§56. 簡幷化电子气体

在足够低的溫度下研究費密气体的性质有着非常重要的原則

性的意义。在下面我們將看到，这里所指的低温，实际上从别的观点看来还可能是很高的。

下面我們来討論电子气体，因为考虑到它是費密統計最重要的应用。对于电子来讲，$g=2$；但是我們并不把这个数值代到公式中去，以便所得到的公式也可以直接应用于其他情形。

我們从研究絕对零度下的电子气体（完全簡并化的費密气体）开始。在这种气体中电子按不同量子态的分布方式是使得气体的总能量具有最小的可能值。因为不可能有一个以上的电子处在每个量子态中，所以电子占滿了能量从最小值（等于 0）到某个最大值为止的全部状态，这个最大值取决于气体中的电子数。

动量絕对值位于間隔 p 和 $p+dp$ 之間的粒子平动的量子态数等于

$$\frac{4\pi p^2 dp\cdot V}{(2\pi\hbar)^3}.$$

把这个表达式乘以 g，我們得到具有上述間隔內的动量值的量子态总数

$$\frac{gVp^2dp}{2\pi^2\hbar^3}. \tag{56.1}$$

因此，在动量值从 0 到某个 p_0 的全部状态中所占据的电子数等于

$$N=\frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_0}p^2dp=\frac{gVp_0^3}{6\pi^2\hbar^3},$$

由此我們得到界限动量 p_0：

$$p_0=\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\hbar \tag{56.2}$$

和界限能量：

$$\varepsilon_0=\frac{p_0^2}{2m}=\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{56.3}$$

这个能量具有简单的热力学意义。根据前面的叙述，当 $T\to 0$ 时，按量子态的費密分布函数

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}\tag{56.4}$$

对于所有小于 μ 的 ε 值变成1，对于所有大于 μ 的 ε 值变成0（在图5中用实綫表示出这个函数）。由此可見，在絕对零度下气体的化学势同电子的界限能量是一致的：

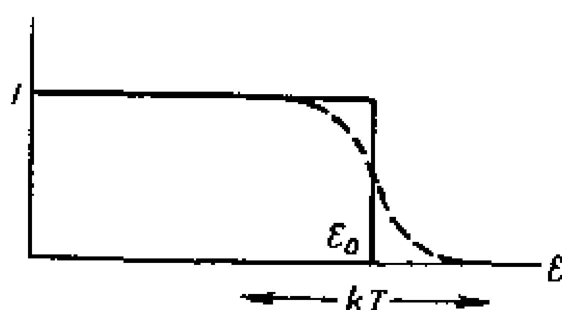


图 5

$$\mu=\varepsilon_0.\tag{56.5}$$

把状态数(56.1)乘以$\frac{p^2}{2m}$，并遍及所有的动量值进行积分，就得到气体的总能量：

$$E=\frac{gV}{4m\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_0}p^4dp=\frac{gVp_0^5}{20m\pi^2\hbar^3},$$

把(56.2)代入上式后得到：

$$E=\frac{3}{10}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}N.\tag{56.6}$$

最后，按照普遍关系式(55.8)我們求得气体的物态方程

$$P=\frac{1}{5}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}}.\tag{56.7}$$

由此可見，在絕对零度的温度下，費密气体的压强与密度的$\frac{5}{3}$次方成正比。

所得到的公式(56.6—7)也可以近似地适用于非常接近(在給定的气体密度下)絕对零度的温度。显然，这些公式的适用条件

(气体强烈簡并化的条件)是: 要求 kT 比界限能量 ε_0 小得多:

$$kT \ll \frac{h^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{56.8}$$

正如所預期的那样，这个条件与玻耳兹曼統計的适用条件(45.6)是相反的。由关系式 $kT_0 \cong \varepsilon_0$ 所决定的温度称为簡并化温度。

簡并化电子气体具有独特的特性——它的密度愈大，它就愈接近于“理想气体”。这点很容易用下述方式来证实。

我們来考虑由电子和带正电荷的原子核所构成的气体，原子核的数量正好能够中和所有电子的电荷(显然，仅由电子所构成的气体是根本不稳定的；我們在前面沒有提到原子核，这是由于假設了气体的理想性，因而原子核的存在并不影响电子气体的热力学量)。电子同原子核的庫倫相互作用能(相对于一个电子来讲)的数量級为$\frac{Ze^2}{a}$，其中 Ze 是原子核的电荷，而 $a \sim \left(\frac{ZV}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ 是电子和原子核之間的平均距离。气体理想性的条件归結为要求这个庫倫相互作用能远小于电子的平均动能，后者与界限能量 ε_0 同一数量級。不等式

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \varepsilon_0$$

在把 $a \sim \left(\frac{ZV}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ 和 ε_0 的表达式(56.3)代入后給出条件

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{h^2}\right)^3 Z^2. \tag{56.9}$$

我們看到：气体密度$\frac{N}{V}$愈大，这个条件就滿足得愈好[①]。

---

① 在电子气体密度等于$\left(\frac{e^2 m}{h^2}\right)^3 Z^2$时，相应的簡併化温度的数量級为 $10^6 Z^{\frac{4}{3}}$。

习 題

試求在絕对零度下的电子气体中同器壁碰撞的次数(令 $g=2$)。

解 动量在間隔 dp 內而动量方向与器壁法綫所成角度在間隔 $d\theta$ 內的电子数(在单位体积内)为

$$\frac{2\cdot 2\pi\sin\theta\, d\theta\, p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

把它乘以 $v\cos\theta\left(v=\frac{p}{m}\right)$,并对 $d\theta$ 从 0 到 $\frac{\pi}{2}$ 进行积分和对 dp 从 0 到 p_0 进行积分,就得到所求的(相对于 1 厘米^2 器壁的)碰撞次数 ν。結果求得:

$$\nu=\frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16}\frac{\hbar}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}$$

§57. 簡并化电子气体的比热

当溫度比簡并化溫度 T_0 低得多时,分布函数(56.4)具有图 5 中虛綫所示的形式:分布函数只在能量 ε 的值靠近界限能量 ε_0 的狹窄間隔內才显著地不等于 1 或 0。这个間隔称为費密分布的"边緣能区",它的寬度的数量級为 kT。

表达式(56.6—7)各为 E 和 P 按微小比值 $\frac{T}{T_0}$ 的冪次的展开式的头一项。我們来确定这个展开式中其次的几項。

在公式(55.6)中出現形式为

$$I=\int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$$

的积分,式中 $f(\varepsilon)$ 是(使得积分收斂的)某个函数;在(55.6)中,$f(\varepsilon)=\varepsilon^{\frac{3}{2}}$。作变量代换 $\varepsilon-\mu=kTz$,就把这个积分变为:

$$I=\int_{-\frac{\mu}{kT}}^{\infty}\frac{f(\mu+kTz)}{e^z+1}kTdz=kT\int_0^{\frac{\mu}{kT}}\frac{f(\mu-kTz)dz}{e^{-z}+1}+$$

$$+kT\int_0^\infty \frac{f(\mu+kTz)}{e^z+1}dz.$$

在第一个积分中利用

$$\frac{1}{e^{-z}+1}=1-\frac{1}{e^z+1},$$

就得到:

$$I=\int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon-kT\int_0^{\frac{\mu}{kT}}\frac{f(\mu-kTz)}{e^z+1}dz+kT\int_0^\infty\frac{f(\mu+kTz)}{e^z+1}dz.$$

在第二个积分中，我們注意到$\frac{\mu}{kT}\gg 1$ 而积分收斂得很快，所以把积分上限换成无限大①。因此，我們得到:

$$I=\int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon+kT\int_0^\infty\frac{f(\mu+kTz)-f(\mu-kTz)}{e^z+1}dz.$$

現在我們把第二个积分中被积式的分子按 z 的冪次展开成泰勒級数，并逐項进行积分:

$$I=\int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon+2(kT)^2f'(\mu)\int_0^\infty\frac{zdz}{e^z+1}+$$

$$+\frac{1}{3}(kT)^4f'''(\mu)\int_0^\infty\frac{z^3dz}{e^z+1}+\cdots.$$

① 这个替换意味着忽略掉指数型的小项。必须注意，下面所得到的展开式(57.1)是漸近的(而并非收斂的)級数。

把各个积分的值代入上式①，最后我們有：

---

① 这种类型的积分可以用下述方式計算出来：

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}dz}{e^z+1} = \int_0^\infty z^{x-1}e^{-z}\sum_{n=0}^\infty(-1)^n e^{-nz}dz = \Gamma(x)\sum_{n=1}^\infty(-1)^{n+1}\frac{1}{n^x} =$$

$$= (1-2^{1-x})\,\Gamma(x)\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^x},$$

或

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}dz}{e^z+1} = (1-2^{1-x})\Gamma(x)\zeta(x) \quad (x>0), \tag{1}$$

式中

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^x}$$

是所謂黎曼 ζ-函数。

当 $x=1$ 时，(1)式变为不定的；积分值为

$$\int_0^\infty \frac{dz}{e^z+1} = \ln 2\,. \tag{2}$$

当 x 为偶整数($x=2n$)时，ζ-函数可以用所謂伯努利数 B_n 来表示，因而得到：

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}}{e^z+1}dz = \frac{2^{2n-1}-1}{2n}\pi^{2n}B_n. \tag{3}$$

类似的方式可以用来計算下述积分：

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}dz}{e^z-1} = \Gamma(x)\zeta(x) \quad (x>1). \tag{4}$$

当 x 为偶整数 $x=2n$ 时，我們有：

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}dz}{e^z-1} = \frac{(2\pi)^{2n}B_n}{4n}. \tag{5}$$

为了参考起見，我們列举头几个伯努利数的值以及一些 ζ-函数的值：

$$B_1=\frac{1}{6},\quad B_2=\frac{1}{30},\quad B_3=\frac{1}{42},\quad B_4=\frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2)=2.612,\ \zeta(5/2)=1.341,\ \zeta(3)=1.202,\ \zeta(5)=1.037;$$

$$\Gamma(3/2)=\frac{1}{2}\sqrt{\pi},\qquad \Gamma(5/2)=\frac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

关于

$$F_k(\eta) = \int_0^\infty \frac{z^k dz}{e^{z-\eta}+1}$$

型的函数的数值表可查 J. McDougall and E. C. Stoner, *Phil. Trans.* **237**, 67 (1938); A. C. Beer, M. N. Chase, P. F. Choquard, *Helv. Phys. Acta* **28**, 529 (1955); R. E. Dingle, *Appl. Sci. Res.*, Sec. B, **62**, 25(1957)。

$$I=\int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2 f'(\mu)+\frac{7\pi^4}{360}(kT)^4 f'''(\mu)+\cdots. \quad (57.1)$$

展开式的第三项列在这里是为了供以后的参考，我們在这里并不需要它。

在公式(57.1)中令 $f=\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ 并将它代入(55.6)，我們就得到所求的热力势 Ω 在低温下的展开式中其次的一项：

$$\Omega=\Omega_0-V(kT)^2\frac{g\sqrt{2\mu}\,m^{\frac{3}{2}}}{12\hbar^3}. \quad (57.2)$$

我們用 Ω_0 代表 Ω 在絕对零度下的值。

把第二项看作是对 Ω_0 的微小增量，并把其中的 μ 借助于"零級近似"(56.5)用 T 和 V 来表示，我們就可以直接写出自由能的表达式(根据(21.16))

$$F=F_0-\frac{\beta}{2}NT^2\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad (57.3)$$

式中为了簡便起見我們引入符号

$$\beta=\left(\frac{g\pi}{6}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{mk^2}{\hbar^2}. \quad (57.4)$$

由此我們求得气体的熵：

$$S=\beta NT\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad (57.5)$$

它的比热[①]

$$C=\beta NT\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (57.6)$$

---

① 我們有意識地不写出比热的指标 v 或 p，因为在这种近似下 C_v 和 C_p 是一致的。这是因为，我們在 §23 中已經看到：如果当 $T\to 0$ 时，S 以 T^n 的方式趋向于 0，那末 C_p-C_v 之差就以 T^{2n+1} 的方式趋向于 0；因而在这里所考慮的情形下，$C_p-C_v\sim T^3$。

以及能量

$$E=E_0+\frac{\beta}{2}NT^2\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}}=E_0\left[1+0.0713g^{\frac{4}{3}}\left(\frac{mkT}{h^2}\right)^2\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{4}{3}}\right].\tag{57.7}$$

由此可見，在低温下簡并化費密气体的比热与温度的一次方成正比。

§58. 相对論性的簡并化电子气体

电子的平均能量随着气体的压縮而增加(ε_0 增加)；当它变得与 mc^2 相近时，相对論效应就成为重要的了。我們在这里詳細地研究完全簡并化的超相对論性电子气体，这种气体的粒子能量比 mc^2 大得多。大家知道，在这种情形下，粒子的能量与它的动量由以下的关系式联系着:

$$\varepsilon=cp.\tag{58.1}$$

对于量子态数来讲，也就是对于費密界限动量 p_0 来讲，我們仍旧有前面的公式(56.1)和(56.2)。但是費密界限能量(即气体的化学势)现在等于

$$\varepsilon_0=cp_0=\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}hc\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}.\tag{58.2}$$

气体的总能量为

$$E=\frac{gcV}{2\pi^2h^3}\int_0^{p_0}p^3dp=\frac{gcp_0^4}{8\pi^2h^3}V,$$

或

$$E=\frac{3}{4}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}hcN\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\tag{58.3}$$

把能量对体积进行微分(熵保持不变——等于零)，可以得到气体的压强。这样做给出:

$$P=\frac{E}{3V}=\frac{1}{4}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}hc\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{4}{3}}. \tag{58.4}$$

即超相对論性电子气体的压强与它的密度的$\frac{4}{3}$次方成正比。

必須指出：实际上不仅在絕对零度下，而且在所有的溫度下，对于超相对論性电子气体来讲，关系式

$$PV=\frac{E}{3} \tag{58.5}$$

总是成立的。只要对于能量 ε 用表达式 $\varepsilon=cp$ 来代替 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$，利用与推导关系式(55.8)完全同样的方法就很容易证明这一点。实际上，当 $\varepsilon=cp$ 时，从公式(52.4)得到 Ω 的表达式

$$\Omega=-\frac{gkTV}{2\pi^2c^3h^3}\int_0^\infty \varepsilon^2\ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right)d\varepsilon,$$

进行分部积分，我們求得：

$$\Omega=-\frac{1}{3}\frac{gV}{2\pi^2c^3h^3}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^3d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}=-\frac{E}{3}. \tag{58.6}$$

由此可見，超相对論性費密气体的压强达到了任何宏观物体的压强(在給定的 E 下)所能达到的极限值(参看 § 27)。

引入积分变量$\frac{\varepsilon}{kT}=z$，我們写出：

$$\Omega=-\frac{gV(kT)^4}{6\pi^2c^3h^3}\int_0^\infty\frac{z^3dz}{e^{z-\left(\frac{\mu}{kT}\right)}+1}.$$

由此可見：

$$\Omega=VT^4f\left(\frac{\mu}{T}\right). \tag{58.7}$$

用 § 55 中所做过的同样方法，我們可以由此求出在絕热过程中超相对論性費密气体的体积、压强和溫度之間的关系式为

$$PV^{\frac{4}{3}}=\text{常数},\quad VT^3=\text{常数},\quad \frac{T^4}{P}=\text{常数}。\qquad (58.8)$$

它們同 $\gamma=\frac{4}{3}$ 的通常的泊松絕熱曲綫方程是一致的；但是，应当着重指出：在这里 γ 絕不是气体比热的比值。

习　題

1. 試求在超相对論性的完全簡并化电子气体中同器壁碰撞的次数。[①]

解　計算的方法与在§56的习題中一样，但是必須注意到电子的速度 $v\cong c$。結果得到：

$$\nu=\frac{c}{4}\frac{N}{V}.$$

2. 試求超相对論性的簡并化电子气体的比热。

解　把公式(57.1)应用到(58.6)中的积分上去，我們就求得：

$$\Omega=\Omega_0-\frac{(\mu kT)^2}{6(ch)^3}V.$$

由此得到熵

$$S=\frac{(\mu k)^2}{3(ch)^3}VT=N\frac{(3\pi^2)^{2/3}k^2}{3ch}T\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

和比热

$$C=N\frac{(3\pi^2)^{2/3}k^2}{3ch}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}T.$$

3. 試求相对論性的完全簡并化电子气体的物态方程（电子的能量和动量之間的关系为 $\varepsilon^2=c^2p^2+m^2c^4$）。

解　对于状态数和費密界限动量 p_0 而言，我們仍旧有前面的公式(56.1)和(56.2)，而总能量等于

$$E=\frac{Vc}{\pi^2h^3}\int_0^{p_0}p^2\sqrt{m^2c^2+p^2}\,dp,$$

由此得出

$$E=\frac{cV}{8\pi^2h^3}\left\{p_0(2p_0^2+m^2c^2)\sqrt{p_0^2+m^2c^2}-(mc)^4\operatorname{arc\,sh}\frac{p_0}{mc}\right\}.$$

① 在所有的习題中我們令 $g=2$。

对于压强 $P=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S=0}$ 我們有:

$$P=\frac{c}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_0\left(\frac{2}{3}p_0^2-m^2c^2\right)\sqrt{p_0^2+m^2c^2}+(mc)^4\operatorname{arc\,sh}\frac{p_0}{mc}\right\}.$$

我們引入

$$\xi=4\operatorname{arc\,sh}\frac{p_0}{mc}$$

作为参量,就可以把以上所得到的公式表示为参量形式。于是我們得到:

$$\frac{N}{V}=\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3\frac{1}{3\pi^2}\operatorname{sh}^3\frac{\xi}{4},$$

$$P=\frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}\left(\frac{1}{3}\operatorname{sh}\xi-\frac{8}{3}\operatorname{sh}\frac{\xi}{2}+\xi\right),$$

$$\frac{E}{V}=\frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}(\operatorname{sh}\xi-\xi).$$

§59. 簡并化玻色气体

在低溫下,玻色气体的性质与費密气体的性质毫无共同之处。这早就是很明显的，因为玻色气体在 $T=0$ 时所处的最低能量的状态应該是 $E=0$ 的状态(所有的粒子都处于 $\varepsilon=0$ 的量子态)，但是費密气体在絕对零度下却具有不等于零的能量。

如果在給定的密度 $\frac{N}{V}$ 下降低玻色气体的溫度，那末由方程式(55.5)(取下面的符号)所决定的化学势 μ 将增加，也就是說它的絕对值将减小,因为 μ 是負的。化学势达到 $\mu=0$ 的値的溫度决定于等式

$$\frac{N}{V}=\frac{g(mkT)^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z-1}. \tag{59.1}$$

出現在上式中的积分可以用 ζ-函数来表示(参看第 205 頁上的底注);用 T_0 来代表所求的溫度,我們得到:

$$T_0=\frac{3.31}{g^{\frac{2}{3}}}\frac{\hbar^2}{mk}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{59.2}$$

在 $T<T_0$ 时方程式(55.5)不具备負的解，但是在玻色統計中化学势在所有的温度下都应該是負的。

这种表面上的矛盾是由于把((53.3)式中的)求和轉換为((55.5)式中的)积分，在这里所討論的条件下是不合理的。这是因为，在这个轉換中和式的第一項($\varepsilon_k=0$ 的一項)被$\sqrt{\varepsilon}=0$所乘，也就是說它从求和式中消失了。但是在降低温度时，粒子正是应当聚集到这个能量最低的状态上去，到 $T=0$ 时，所有的粒子全都落在这个状态上了。这种情况在数学上表現为：当 μ 向极限值过渡($\mu\to\to 0$)时，在和式(53.3)中除第一項以外，級数的所有各項之和趋向于一个有限的极限值(由积分(55.5)所确定)，而第一項($\varepsilon_k=0$ 的一項)趋向于无限大。所以，使 μ 不趋向于 0 而趋向于某个小的有限值，就可以賦予和式的第一項以所要求的有限值。

因此在 $T<T_0$ 时的实际情况如下：能量 $\varepsilon>0$ 的粒子按照 $\mu=0$ 的(55.4)式分布：

$$dN_\varepsilon=\frac{gm^{\frac{3}{2}}V}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}. \tag{59.3}$$

所以，能量 $\varepsilon>0$ 的粒子总数为

$$N_{\varepsilon>0}=\int dN_\varepsilon=\frac{gV(mkT)^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z-1}=N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

其余的

$$N_{\varepsilon=0}=N\left[1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{59.4}$$

个粒子处于最低的状态，即具有能量 $\varepsilon=0$[①]。在 $T<T_0$ 时气体的

① 粒子聚集到 $\varepsilon=0$ 的状态中去的現象常常称为“玻色-爱因斯坦凝聚”。应当着重指出：这里所指的只是“在动量空間中的凝聚”；当然，气体中并沒有发生任何实在的凝聚。

能量当然只由 $\varepsilon>0$ 的那些粒子来决定；在(55.7)中令 $\mu=0$，我們有：

$$E=\frac{gV(mkT)^{\frac{3}{2}}kT}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{z^{\frac{3}{2}}dz}{e^z-1}.$$

这个积分可化为 $\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$(参看第 205 頁上的底注)，于是得到：

$$E=0.770NkT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}=0.128g\frac{m^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}}}{\hbar^3}V. \qquad (59.5)$$

由此得到比热

$$C_v=\frac{5E}{2T}, \qquad (59.6)$$

即比热正比于 $T^{\frac{3}{2}}$。把比热进行积分后，我們求得熵：

$$S=\frac{5E}{3T}, \qquad (59.7)$$

和自由能 $F=E-TS$：

$$F=-\frac{2}{3}E. \qquad (59.8)$$

后一結果是非常自然的，因为当 $\mu=0$ 时，

$$F=\Phi-PV=N\mu+\Omega=\Omega.$$

对于压力 $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 我們有：

$$P=0.0851g\frac{m^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}}}{\hbar^3}. \qquad (59.9)$$

我們看到：在 $T<T_0$ 时，压强正比于 $T^{\frac{5}{2}}$，并且完全与体积无关。这种情况是下述事实的自然結果：处于 $\varepsilon=0$ 的状态的粒子不具备动量，因而对压强就沒有任何貢献。

在 $T=T_0$ 这一点，所有上列的热力学量都是連續的。但是，可以证明：比热对溫度的微商在这一点經历一个突变(参看本节的习

题)。作为温度函数的比热曲綫本身在 $T=T_0$ 这一点具有一个折点，并且比热在这一点为极大$\left(\text{等于 } 1.28\times\frac{3}{2}Nk\right)$.

习　题

試求微商$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$ 在 $T=T_0$ 这一点的突变。

解　为了解决这个問題，必须确定当 $T-T_0$ 为很小的正値时气体的能量。我們把等式(55.5)恒等地改写为

$$N=N_0(T)+\frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}-\frac{1}{e^{\varepsilon/kT}-1}\right]\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

的形式，式中函数 $N_0(T)$ 由等式(59.1)所确定。我們把被积式展开，同时注意到 μ 在 $T=T_0$ 这一点附近很小，因而在积分中重要的只是 ε 很小的区域，于是我們求得在上式中出现的积分为

$$kT\mu\int_0^\infty\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}\,(\varepsilon+|\mu|)}=-\pi kT\sqrt{|\mu|}.$$

把这个数值代入前式，并用 $N-N_0$ 来表示 μ，我們得到：

$$-\mu=\frac{2\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}\left(\frac{N_0-N}{kTV}\right)^2.$$

在同样的精确程度下

$$\frac{\partial E}{\partial\mu}=-\frac{3}{2}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}=\frac{3}{2}N\cong\frac{3}{2}N_0,$$

由此得出

$$E=E_0+\frac{3}{2}N_0\mu=E_0-\frac{3\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}N_0\left(\frac{N_0-N}{kTV}\right)^2,$$

式中用 $E_0=E_0(T)$ 来代表 $\mu=0$ 时的能量，即函数(59.5)。显然，第二項对温度的二次微商就是我們所求的比热微商的突变。經过計算后，我們求得：

$$\Delta\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V=-\frac{6\pi^2\hbar^6}{k^2g^2m^3V^2}\left[N_0\left(\frac{1}{T}\frac{\partial N_0}{\partial T}\right)^2\right]_{T=T_0}=-3.66\frac{Nk}{T_0}.$$

根据(59.5)，微商$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$在$T=T_0-0$时的値是 $+2.89\frac{Nk}{T_0}$，因而在 $T=T_0+0$ 时它等于 $-0.77\frac{Nk}{T_0}$.

§60. 黑体輻射

应用玻色統計的最重要的对象是处于热平衡中的电磁輻射，即所謂黑体輻射。

黑体輻射可以看作是由光子构成的“气体”。电动力学方程式的綫性性质反映出这样一个事实：光子彼此間并不相互作用（电磁場的叠加原理），因此“光子气体”是理想气体。由于已知光子的动量矩是整数，所以这种气体服从玻色統計。

如果輻射不是处在眞空中，而是处在物质的媒质中，那末光子气体理想性的条件还要求輻射同媒质的相互作用也很小。这个条件在气体媒质中是滿足的（除了靠近物质吸收譜綫的那些频率以外，在輻射的整个光譜中都是滿足的）；但是当物质密度很大时，这个条件只有在很高的溫度下才可能滿足。

应該注意到：正是为了有可能在輻射中建立起热平衡，那怕是很少量的物质的存在也是必需的，因为光子本身之間的相互作用可以认为完全不存在[①]。这时使平衡建立起来的机构是光子被物质吸收和发射。这种情况使得光子气体具有非常重要的特性：光子气体中的粒子数N是一个变量，而不像在通常气体中那样是一个給定的常数。因此N本身应該由热平衡条件来确定。要求气体的自由能（在給定的T和V下）为极小，我們得到必要条件之一$\frac{\partial F}{\partial N}=0$。但是由于$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\mu$，所以我們求得：

$$\mu=0, \tag{60.1}$$

即光子气体的化学势等于零。

因此，光子在能量为$\varepsilon_k=\hbar\omega_k$的不同量子态上的分布由$\mu=0$

① 与虛的电子-正子对的可能存在有关的相互作用是完全可以忽略不計的，在这里不考虑。

的(53.2)式来确定:

$$\bar{n}_k=\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}}-1}, \tag{60.2}$$

这里 ω_k 是在所給定的体积 V 內輻射的本征頻率。这就是所謂普朗克分布。

认为体积足够大，我們可以像通常那样① 从輻射本征頻率的不連續分布过渡到連續分布。大家知道，波矢 $\mathbf{f}$ 的分量在間隔 df_x, df_y, df_z 內的本征振动数等于

$$\frac{V}{(2\pi)^3}df_xdf_ydf_z,$$

而波矢絕对值 f 在間隔 df 內的本征振动数相应地为:

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi f^2df.$$

引用頻率 $\omega=cf$ 并乘以 2(每一振动有两个独立偏振方向)，我們得到頻率在 ω 和 $\omega+d\omega$ 之間的間隔內的光子量子态数:

$$\frac{V\omega^2d\omega}{\pi^2c^3}. \tag{60.3}$$

把分布(60.2)乘以这个量，我們就求出在該頻率間隔內的光子数:

$$dN_\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}, \tag{60.4}$$

再乘以 $\hbar\omega$, 我們就得到在这个能譜間隔內所包含的輻射能:

$$dE_\omega=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}. \tag{60.5}$$

黑体輻射能譜分布的这个公式称为普朗克公式(1900)*。如果用波

① 例如，参看本教程第二卷“場論”，第三版，§ 52。

* 譯者注: M. Planck, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.*, 2, 202, 237(1900)。

长 $\lambda=\frac{2\pi c}{\omega}$ 来表示，这个公式具有如下形式

$$dE_\lambda=\frac{16\pi^2 chV}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{\frac{2\pi\hbar c}{kT\lambda}}-1}. \quad (60.6)$$

当频率很小($\hbar\omega\ll kT$)时，公式(60.5)給出：

$$dE_\omega=V\frac{kT}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega. \quad (60.7)$$

这就是所謂瑞利-琴斯公式*。我們注意到：这个公式并不包含量子常数 $\hbar$，并且可以直接由 kT 乘以"本征振动数"(60.3)来获得；在这种意义上，这个公式相当于經典統計学，在經典統計学中每个"振动自由度"应該占有能量 kT(能量均分定律，§44)。

在频率很大($\hbar\omega\gg kT$)的相反的极限情形下，公式(60.5)給出：

$$dE_\omega=V\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}d\omega. \quad (60.8)$$

这就是所謂維恩公式**。

在图6中，画出了对应于分布(60.5)的函数 $\frac{x^3}{e^x-1}$ 的图形。

黑体輻射能量的頻譜分布"密度" $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ 在 $\omega=\omega_m$ 的頻率下具有极大值，ω_m 决定于等式

$$\frac{\hbar\omega_m}{kT}=2.822. \quad (60.9)$$

由此可見，当溫度升高时，分布的极大值的位置以与 T 成正比的方

* 譯者注：Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, **49**, 539, 1900; J. H. Jeans, *Phil. Mag.*, **10**, 91(1905)。

** 譯者注：W. Wien, *Ann. Physik*, **58**, 662(1896)。

式向頻率較大的方向移动[1]（維恩位移定律，它是首先由戈里存（Голицын 得到的）。

我們来計算黑体輻射的热力学量。当 $\mu=0$ 时自由能 F 同 Ω 一致（因为 $F=\Phi-PV=N\mu+\Omega$）。根据公式(53.4)，在其中令 $\mu=0$，并且像通常那样（借助于(60.3)）从求和轉换到积分，我們就得到：

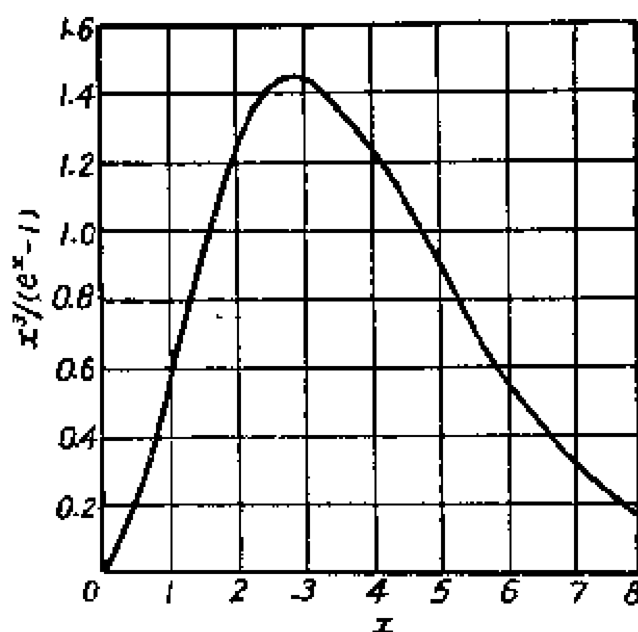


图 6

$$F=kT\frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty\omega^2\ln(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})d\omega. \tag{60.10}$$

引入积分变量 $x=\frac{\hbar\omega}{kT}$ 并进行分部积分，我們得到：

$$F=-V\frac{(kT)^4}{3\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}.$$

上式中的积分等于 $\frac{\pi^4}{15}$（参看第 205 頁上的底注）。由此可見，

$$F=-V\frac{\pi^2(kT)^4}{45(\hbar c)^3}=-\frac{4\sigma}{3c}VT^4, \tag{60.11}$$

式中

$$\sigma=\frac{\pi^2k^4}{60\hbar^3c^2}=5.67\times10^{-5}\ \text{克/秒}^3\text{度}^4 \tag{60.12}$$

---

[1] 按波长的分布"密度" $\frac{dE_\lambda}{d\lambda}$ 也具有极大值，它的位置由另一个类似的比值

$$\frac{2\pi\hbar c}{kT\lambda_m}=4.965$$

所決定。由此可見，按波长分布的极大值点(λ_m)以与溫度成反比的方式移动。

称为斯忒番-玻耳兹曼常数*。

$$\text{熵 } S=-\frac{\partial F}{\partial T}\text{等于}$$

$$S=\frac{16\sigma}{3c}VT^3. \tag{60.13}$$

它与温度的立方成正比。輻射总能量 $E=F+TS$ 等于

$$E=\frac{4\sigma}{c}VT^4=-3F. \tag{60.14}$$

当然，这个表达式也可以由直接把分布(60.5)进行积分而得到。由此可見，黑体輻射的总能量正比于溫度的四次方——玻耳兹曼定律。

輻射的比热 $C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ 等于

$$C_v=\frac{16\sigma}{c}T^3V, \tag{60.15}$$

即正比于溫度的立方。最后，压强等于

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=\frac{4\sigma}{3c}T^4, \tag{60.16}$$

$$PV=\frac{E}{3}. \tag{60.17}$$

对于光子气体我們得到了与超相对論性电子气体（§ 58）同样的压强极限表达式[①]，这是理所当然的；关系式(60.17)是粒子的能量和动量之間的綫性依賴关系($\varepsilon=cp$)的直接結果。

黑体輻射中的光子总数为

$$N=\frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty\frac{\omega^2d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}=\frac{V(kT)^3}{\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^\infty\frac{x^2dx}{e^x-1}.$$

---

* 譯者注：J. Stefan, *Wien. Ber.*, **79**, 391(1879)；L. Boltzmann, *Ann. Physik*, **22**, 31, 291, 616(1884).

① 光压的存在是首先由列别节夫(1900)，在实驗上证明的。

上式中的积分可以用宗量为 3 的 ζ-函数来表示(参看第 205 頁上的底注；$\zeta(3)=1.202\cdots$)。由此可見，

$$N=\frac{2\zeta(3)}{\pi^2}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 V=0.244\left(\frac{kT}{hc}\right)^3 V. \tag{60.18}$$

当光子气体作絕热膨脹（或压縮）时，体积和溫度彼此由 $VT^3=$常数的关系式联系着。同时由于 (60.16)，压强和体积由 $PV^{\frac{4}{3}}=$常数的关系式联系着。与(58.8)相比較，我們看到：光子气体的絕热曲綫方程式同超相对論性电子气体的絕热曲綫方程式一致(这正是我們所預期的)。

我們来研究与周圍的黑体輻射处于热平衡的任何物体。投射到物体上的光子不断地被它所反射和吸收，同时物体本身也輻射出新的光子，并且在平衡状态下所有这些过程相互抵消，以使得光子按頻率和方向的分布平均地来讲保持不变。

由于黑体輻射是完全各向同性的，能流从它的每个体积元中均匀地向四面八方流出。我們引入符号

$$e_0(\omega)=\frac{1}{4\pi V}\frac{dE_\omega}{d\omega}=\frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3c^3\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\right)} \tag{60.19}$$

来代表在单位体积和单位立体角内黑体輻射的"能譜密度"。于是从每一点在立体角元 do 的方向流出而頻率在間隔 $d\omega$ 内的能流密度为：

$$ce_0(\omega)\,do\,d\omega.$$

因此在单位时間内，投射到物体表面的单位面积上而投射方向与表面法綫成 θ 角(同时頻率在 $d\omega$ 内)的輻射能量为

$$ce_0(\omega)\cos\theta\,do\,d\omega,\qquad do=2\pi\sin\theta\,d\theta.$$

我們用 $A(\omega,\theta)$来代表物体的"吸收本領"，它是輻射的頻率及其投射方向的函数；这个量被定义为：投射到物体表面上的輻射能量(在給定的頻率間隔 $d\omega$ 内)被該物体所吸收的部分，但是其

中不包括透过物体的輻射(如果有的話)。于是(在1秒内、在1厘米^{2}表面上)被吸收的輻射的数量为:

$$ce_0(\omega)A(\omega,\theta)\cos\theta\, do\, d\omega. \qquad (60.20)$$

我們假定:物体不散射輻射,也不发螢光,也就是說反射时不发生θ角和频率的改变。此外,我們认为輻射不能穿透物体;换句話說,所有未被反射的輻射完全被吸收了。这时被吸收的輻射的数量(60.20)应該被物体本身在同一个方向上和在同一个频率間隔内所发射的輻射所抵消。用$J(\omega,\theta)\,d\omega\,do$来代表(从1厘米^{2}表面上)发射出来的强度,并且令它等于被吸收的能量,我們就得到下列关系式:

$$J(\omega,\theta)=ce_0(\omega)A(\omega,\theta)\cos\theta. \qquad (60.21)$$

函数$J(\omega,\theta)$和$A(\omega,\theta)$对于不同的物体当然是不同的。但是,我們看到:它們的比值是频率和方向的普适函数而与物体的性质无关:

$$\frac{J(\omega,\theta)}{A(\omega,\theta)}=ce_0(\omega)\cos\theta,$$

这个函数由黑体輻射(当溫度等于物体的溫度时)的能譜中的能量分布所决定;这个論断就是所謂基尔霍夫定律的内容。

如果物体所散射的是光,那末基尔霍夫定律只能以一种更为局限的方式来表述。因为在这种情形下反射时发生θ角的改变,所以从平衡条件出发只能要求:物体从所有方向吸收来的輻射(在一定的频率下)等于物体发射到所有方向去的总輻射:

$$\int J(\omega,\theta)do=ce_0(\omega)\int A(\omega,\theta)\cos\theta\, do. \qquad (60.22)$$

在輻射可以穿透物体的情形下,一般来讲,θ角也发生改变(由于射入物体和由物体射出时发生折射所致)。在这种情形下,关系式(60.22)还应該对物体的整个表面进行积分;同时函数

$A(\omega,\theta)$和$J(\omega,\theta)$不但依賴于物体的材料和形状，而且还取决于我們所考虑的是物体表面上的哪一点。

最后，当有伴随着频率改变(螢光)的散射存在时，基尔霍夫定律只有在既对方向进行积分，又对輻射頻率进行积分后才能成立：

$$\iint J(\omega,\theta)\,do\,d\omega = c\iint e_0(\omega)A(\omega,\theta)\cos\theta\,do\,d\omega. \quad (60.23)$$

如果一个物体能够完全吸收投射到它上面的全部輻射，那末这个物体就称为絕对黑体[①]。根据定义这种物体的$A(\omega,\theta)=1$，而它的发射本領完全决定于函数

$$J_0(\omega,\theta) = ce_0(\omega)\cos\theta, \quad (60.24)$$

这个函数对于所有的絕对黑体来讲都是相同的。应当注意：絕对黑体的发射强度对方向的依賴关系非常簡单——它正比于发射方向同物体表面法綫的夹角的余弦。把(60.24)对所有的頻率和对半球內的所有立体角进行积分，就得到絕对黑体的总发射强度J_0：

$$J_0 = c\int_0^\infty e_0(\omega)d\omega\cdot\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi\cos\theta\sin\theta\,d\theta = \frac{cE}{4V},$$

式中E由公式(60.14)所确定。由此可見，

$$J_0 = \sigma T^4, \quad (60.25)$$

即絕对黑体的总发射强度与它的溫度的四次方成正比。

最后，我們来研究幷不处于热平衡状态的輻射；这既可以是輻射譜分布的不平衡，也可以是輻射按方向分布的不平衡。設$e(\omega,\mathbf{n})d\omega do$是这部分的頻率在間隔$d\omega$內而波矢方向$\mathbf{n}$在立体角元$do$內的这种輻射的空間密度。在頻率和方向的每一个小間

① 把內壁具有良好吸收本領的空腔穿一小孔，用这种形式就可以得到絕对黑体。从外部射入这个小孔的任何射綫只有在受到腔壁的多次反射以后，才可能重新射到这个小孔上而外逸。因此只要小孔的尺度足够小，空腔实际上差不多能够把所有投射到小孔上的輻射都吸收掉，由此可見，小孔的表面就是絕对黑体。

隔内可以这样来引入輻射溫度的概念: 密度 $e(\omega, \mathbf{n})$等于由普朗克公式在这个溫度下所給出的值, 即

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega).$$

把这个溫度表示为 $T_{\omega, \mathbf{n}}$, 我們有:

$$kT_{\omega,\mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln\left\{1 + \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3} \frac{1}{e(\omega, \mathbf{n})}\right\}}. \tag{60.26}$$

我們来設想一个向周圍(真空)空間輻射的絕对黑体。輻射沿着直的射綫自由地傳播, 并且在物体以外不再处于热平衡状态——它不再像平衡輻射那样是各向同性的。因为光子在真空中傳播时彼此并不相互作用, 所以我們有理由把刘維定理严格地应用于光子在它們的相空間內的分布函数 (即光子按坐标和波矢分量的分布函数)①。根据这个定理, 分布函数沿着相軌道保持恒定。但是分布函数, 除了一个与頻率有关的因子以外, 是同給定頻率和方向的輻射的空間密度 $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$一致的。因为輻射頻率在傳播时也不改变, 所以我們可以表述出下述的重要結果: 在每一个有輻射在其中(从空間給定的一点)傳播的立体角元中, 輻射密度 $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ 等于它在发射它的黑体內部所具有的密度, 也就是說等于黑体輻射的密度 $e_0(\omega)$。但是, 在平衡的輻射中这样的密度是在所有的方向都存在的, 而在这里这样的密度则只在某个选定的方向間隔內才存在。

根据(60.26)来定义非平衡輻射的溫度时, 我們可以把这个結果表示为另一种形式, 譬如說, 对于所有的有輻射在其中 (从空間的每一給定点) 傳播的方向来讲, 溫度 $T_{\omega, \mathbf{n}}$ 等于輻射黑体的溫度 T。如果按照对所有方向进行了平均的密度来定义輻射溫度, 那末这个溫度当然是低于黑体溫度的。

---

① 在研究几何光学的极限情形时, 我們可以說光子的坐标。

刘維定理的所有这些結論在有反射鏡和折射透鏡存在的情形中也完全保持有效——当然同时要保持几何光学能够适用的条件。利用透鏡或鏡子可以使輻射聚焦，即扩大射綫(到达空間中給定的一点）的通行方向的范圍。从而可以提高在这一点的輻射平均溫度；但是，由上述討論可以得出結論：无論用什么方式也不能使它高于发射这个輻射的黑体的溫度。

第六章　凝聚体

§61. 固体。低温

能够有成效地应用統計方法来計算热力学量的另一类对象乃是固体。固体的特征在于：其中的原子仅仅在一些平衡位置——晶体的"格点"——附近作微小的振动。物体在热平衡时，格点的相互配置是选定的，即是从所有其它可能的分布中选出来的，因而是規則的。換句話說，在热平衡状态固体应該是晶体。

除晶体外自然界中还存在着一种无定形固体，其中的原子在混乱排列的点附近振动着。从热力学的观点来看，这种物体是亚稳定的，随着时間的推移終究会結晶的。但是事实上它們的弛豫时間是如此地长，以致在无限长的时間內，无定形物体的行为实际上都像是稳定状态的物体一样。下面所有的計算同样地适用于晶体和无定形物体。区别只在于：由于无定形物体的非平衡性，能斯脫定理对它們不能适用，因而当 $T\to0$ 时，它們的熵趋向于不等于零的值。因此对于无定形物体来讲，对下面所得到的熵的公式(61.7)必须附加某个常数S_0(而对自由能必須附加相应的項TS_0)；但是这个不很重要的常数并不影响例如物体的比热，因而我們以后把它省略掉了。

这种在 $T\to0$ 时不等于零的"剩余"熵在晶态固体中也可以观察到，这是由于晶体的所謂有序化現象而引起的。如果一种給定类型的原子可能出現在某些格点上，而这些格点的数目同該类原子的数目一致，那末在每一个这种格点附近都有一个这种类型的原子出現；換句話說，在每一个这种格点附近出現該种类型的任何一个原子的几率等于一。这样的晶体称为完全有序的。但是，也

存在着这样的晶体:在这种晶体中原子不仅可能出現在它們"自己的"位置(即完全有序时它們所占据的位置)上,而且也可能出現在另一些"异类的"位置上。在这种情形下,可能出現該类原子的格点的数目超过这些原子本身的数目;显然,这时該类原子出現在无論老的或者新的格点上的几率都不等于一。

例如,固态的一氧化碳是分子晶体,其中分子 CO 可以有两种相反的取向:通过把原子 C 和 O 相互置換的方式就可以从一种取向得到另一种取向;在这种情形下,可能出現原子 C(或 O)的位置的数目是这些原子的数目的两倍。

在絕对零度下的完全热动平衡状态中,任何晶体都应該是完全有序的,即每一类原子都应該占据完全确定的位置。但是由于晶格結构重新构造的过程非常緩慢(特别是在低溫下),所以在高溫下不完全有序的晶体,到很低的溫度下事实上也可能仍然保持着这种不完全有序的状态。无序性的这种"冻結"导致晶体的熵中出現一項剩余的常数項。例如,在上述的晶体 CO 的例子中,如果分子 CO 以相等的几率取两种取向,那末剩余熵就等于

$$S_0=k\ln 2.$$

根据經典力学,所有的原子在絕对零度时是静止的,而它們的相互作用势能在平衡时应为极小值。因此在足够低的溫度下,原子在任何情况下都应該只作微小振动,即所有的物体都应該是固态的。但是实际上量子效应可以使这个法則发生例外。这样的例外就是液态氦——它是唯一在絕对零度下仍然保持液态的物质(在低于 25 个大气压的压强下);其它所有的物质早在其中的量子效应变得显著以前就已經变成固体了①。

必須注意:要使得物体成为固体,它的溫度必須足够低。kT

① 量子效应显著表現出来是在对应于原子热运动的德布罗意波长变得可以同原子間距相比較的时候。在液态氦中,这种情况在 2°—3°K 时开始出現。

这个量在任何情况下都必須比原子的相互作用能小得多（事实上在較高的溫度下所有的固体都已經熔化或分解）。由于这个緣故，固体中原子在它們的平衡位置附近的振动总是很小的。

設N是物体的分子数，ν是一个分子中的原子数。于是原子的总数为$N\nu$。在总共$3N\nu$个自由度中，三个相应于物体整体的平动，三个相应于物体整体的轉动。因此振动的自由度数为$3N\nu-6$；但是由于$3N\nu$非常大，所以当然可以忽略掉6这个数，而认为振动的自由度就等于$3N\nu$。

应当着重指出：在考慮固体时，我們在这里完全不考慮原子的"內部"(电子的)自由度。因此，如果这部分的自由度是重要的話(例如，在金屬中就可能是这样)，那末必須理会到下面所有关于固体的热力学量的公式都只是与原子振动有关的那一部分（通常称为"晶格"部分）。要得到这些量的总值还必須把"电子"部分(参看§69)附加到"晶格"部分上去。

从力学的观点来看，具有$3N\nu$个振动自由度的系統可以考慮为$3N\nu$个独立振子的集合，其中的每一个振子相当于一个单独的簡正振动。与一个振动自由度相联系的热力学量我們已經在§49中計算过了。以那些公式为基础，我們可以把固体的自由能直接写成①

$$F=N\varepsilon_0+kT\sum_{\alpha}\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha}{kT}}\right) \tag{61.1}$$

的形式。求和是对所有的$3N\nu$个簡正振动进行的，它們的編号用指标α来表示。我們把一項$N\varepsilon_0$附加到对振动的求和上去，$N\varepsilon_0$代表物体的全部原子在平衡位置时(更确切地說，在"零点"振动状态)的相互作用能。显然，这个能量与物体的分子数N成正比，因

① 振动的量子化是首先由爱因斯坦(1907)* 用来計算固体的热力学量的。

* 譯者注：A. Einstein, *Ann. Physik*, **22**, 180(1907)。

此 ε_0 是屬于一个分子的能量。必須注意：一般来讲，ε_0 不是常数而是物体密度(或比容)的函数；当体积变化时，原子間距发生变化，因而原子之間的相互作用能也随着发生变化。在給定的体积下，ε_0 与溫度无关：$\varepsilon_0=\varepsilon_0\left(\frac{V}{N}\right)$。

其余的熱力学量可以按照通常的方式从自由能获得。

我們来研究低溫的极限情形。当 kT 很小时，在对 α 求和的和式中起作用的只是頻率很低的項：$\hbar\omega_\alpha\sim kT$。但是低頻振动大家知道并不是别的，而就是通常的声波。声波的波长同頻率的关系为 $\lambda\sim\frac{u}{\omega}$，其中 u 是声速。在声波的情形中，波长比晶格常数 a 大得多($\lambda\gg a$)；这就意味着 $\omega\ll\frac{u}{a}$。换句話說，为了能够把振动考虑为声波，溫度必須滿足写成下列形式的条件：

$$kT\ll\frac{\hbar u}{a}. \tag{61.2}$$

假設物体是各向同性的(无定形的固体)。大家知道，在各向同性的固体中，纵声波(我們用 u_l 来代表它的速度)的傳播和具有两个独立偏振方向的横波(具有相同的傳播速度 u_t)的傳播都是可能的。这些波的頻率同波矢 $\mathbf{f}$ 的絕对值由綫性关系式 $\omega=u_lf$ 或 $\omega=u_tf$ 联系着。

在声波的頻譜中，波矢絕对值位于間隔 df 內而具有一定偏振的"本征振动"的数目为

$$V\frac{4\pi f^2df}{(2\pi)^3},$$

其中 V 是物体的体积。在三种独立的偏振中，对于一种令 $f=\frac{\omega}{u_l}$，而对于其它两种令 $f=\frac{\omega}{u_t}$，我們就求出在間隔 $d\omega$ 內总共具有的振

动数目如下:

$$V\frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{u_l^3}+\frac{2}{u_t^3}\right). \tag{61.3}$$

我們按照公式

$$\frac{3}{\overline{u}^3}=\frac{2}{u_t^3}+\frac{1}{u_l^3}$$

来引入一个平均声速$\overline{u}$。于是表达式(61.3)可以写成形式

$$V\frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2\overline{u}^3}. \tag{61.4}$$

在这样的形式下，它不仅可以应用于各向同性的物体，并且也可以应用于晶体，这时$\overline{u}=\overline{u}\left(\frac{V}{N}\right)$应当理解为声波在晶体中以一定方式取平均的傳播速度。要确定按照什么規則来进行平均，則要求解决关于声波在具有給定对称的晶体中傳播的彈性理論問題。

借助于表达式(61.4)，我們在(61.1)中把求和变换到积分，因而得到:

$$F=N\varepsilon_0+kT\frac{3V}{2\pi^2\overline{u}^3}\int_0^\infty \ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\omega^2 d\omega \tag{61.5}$$

(由于当kT很小时积分收斂得很快，我們可以把积分从0积到∞)。这个表达式(除开$N\varepsilon_0$一項以外)与黑体輻射的自由能公式(60.10)的差别只在于：以声速$\overline{u}$代替了光速c和多了一个因子$\frac{3}{2}$。这样的类似是十分自然的。这是因为，把声振动的频率同它的波矢联系起来的綫性关系式对于光子同样是正确的。而且在一組声振子所构成的系統的能級$\sum_\alpha v_\alpha\hbar\omega_\alpha$中，$v_\alpha$这些整数可以看成是能量为$\varepsilon_\alpha=\hbar\omega_\alpha$的不同"量子态"中的"占据数"，并且这些数的值是任意的(像在玻色統計中一样)。在(61.5)中多一个因子$\frac{3}{2}$,

这个因子的出现是由于声振动具有三个可能的偏振方向，而对于光子则只有两个偏振方向。

因此我們可以利用在§60中所得到的黑体輻射的自由能表达式(60.11)，在其中用 $\bar{u}$ 来代替 c 并把它乘以$\frac{3}{2}$，而不必重新进行計算。因而固体的自由能等于

$$F=N\varepsilon_0-V\frac{\pi^2(kT)^4}{30(\hbar\bar{u})^3}. \tag{61.6}$$

固体的熵为

$$S=V\frac{2\pi^2k(kT)^3}{15(\hbar\bar{u})^3}, \tag{61.7}$$

它的能量为

$$E=N\varepsilon_0+V\frac{\pi^2(kT)^4}{10(\hbar\bar{u})^3}, \tag{61.8}$$

而比热为

$$C=\frac{2\pi^2k}{5(\hbar\bar{u})^3}(kT)^3V. \tag{61.9}$$

由此可見，在低温下固体的比热与温度的三次方成正比①(Debye, 1912)*。我們把比热簡单地写成 C (不区分 C_v 和C_p)，因为在低温下 C_p-C_v 之差与比热本身相比是更小的数量級(参看§23，在这里所討論的情形下，$S\sim T^3$，因而 $C_p-C_v\sim T^7$)。

对于具有簡单晶格的固体(元素和簡单化合物)来讲，比热的 T^3 定律事实上在数量級为几十度的温度下就开始符合。对于具有

① 应当提醒一下：当存在着"电子的自由度"时，这些公式所确定的只是这些热力学量的"晶格"部分。然而，即使在存在着"电子"部分的情形下(在金屬中)，后者也只在温度为几度时才开始对比热(譬如說)有所影响。

* 譯者注：P. Debye, *Ann. Physik*, **39**, 789 (1912)。在 *The Collected Papers of Peter J. W. Debye*(Interscience, New York, 1954)一书中有此文的英譯。

复杂晶格的物体来讲，可以預期这个定律只有在低得多的溫度下才能得到令人满意的符合。

§62. 固体。高温

現在我們来討論相反的高溫极限情形（按数量級来讲，$kT \gg \gg \frac{hu}{a}$，a 是晶格常数）。在这种情形下，可以令：

$$1-e^{-\frac{h\omega_\alpha}{kT}} \cong \frac{h\omega_\alpha}{kT},$$

因而公式(61.1)具有形式

$$F = N\varepsilon_0 + kT\sum_\alpha \ln\frac{h\omega_\alpha}{kT}. \qquad (62.1)$$

在对 α 求和的和式中总共有 $3N\nu$ 項；我們按照下面的定义来引入一个"几何平均"頻率 $\bar{\omega}$：

$$\ln\bar{\omega} = \frac{1}{3N\nu}\sum_\alpha \ln\omega_\alpha. \qquad (62.2)$$

于是我們得到固体自由能的公式

$$F = N\varepsilon_0 - 3N\nu kT\ln kT + 3N\nu kT\ln h\bar{\omega}. \qquad (62.3)$$

平均頻率 $\bar{\omega}$ 也像 $\bar{u}$ 一样，是密度的某个函数：$\bar{\omega}=\bar{\omega}\left(\frac{V}{N}\right)$。从(62.3)我們求得物体的能量 $E=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$，为

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu kT. \qquad (62.4)$$

高溫的情形相当于对原子振动作經典的考慮；因此很自然，公式(62.4)完全符合能量均分定律(§44)：$3N\nu$ 个振动自由度中的每一个自由度都占有一份能量 kT（除开常数 $N\varepsilon_0$ 以外）。

对于比热我們有：

$$C = Nc = 3N\nu k, \qquad (62.5)$$

式中 $c=3\nu k$，是每个分子所占的比热。注意到在固体中 C_p 和 C_v 之差是完全可以忽略的(参看 §64 节末尾)，我們仍旧把比热簡单地写为 C。

由此可見，在足够高的溫度下固体的比热是常数，并且只与物体中的原子数有关。特别是，各种不同元素($\nu=1$)的原子比热应該都是相同的并等于 $3k$——这称为杜隆-柏蒂定律。在通常的溫度下許多元素是滿足这个定律的。公式(62.5)在高溫下对于一系列簡单的化合物也是滿足的；对于复杂的化合物来讲，比热的这个极限值一般来讲事实上是不能达到的（物质的熔化或分解早已开始了)。

把(62.5)代入(62.3)和(62.4)，我們可以把固体的自由能和能量写成形式

$$F=N\varepsilon_0-NcT\ln kT+NcT\ln \hbar\bar{\omega}, \tag{62.6}$$

$$E=N\varepsilon_0+NcT. \tag{62.7}$$

熵 $S=-\dfrac{\partial F}{\partial T}$ 等于

$$S=Nc\ln kT-Nc\ln\frac{\hbar\bar{\omega}}{e}. \tag{62.8}$$

当然，从普遍公式(31.5)

$$F=-kT\ln\int' e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}d\Gamma \tag{62.9}$$

出发，也可以直接从經典統計学把公式(62.1)推导出来。在固体的情形下，在这个积分中对坐标的积分可以用下述方式来进行：考慮到每个原子处于晶格中一定的格点附近，因而对它的坐标的积分可以只在这个格点周圍不大的区域內进行；显然，这样确定的积分区域內所有的点相当于物理上不同的微观状态，因而在积分中不必附加任何因子了①。

① 在气体的情形下，因为对每个粒子的坐标的积分是在整个体积中进行的，所以这种因子是必要的(参看 §31 节末尾)。

用简正振动的坐标和动量来表示的能量为

$$E(p,q)=\frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_{\alpha}^{2}+\omega_{\alpha}^{2}q_{\alpha}^{2}), \tag{62.10}$$

把它代入(62.9)，并把 $d\Gamma$ 写成形式

$$d\Gamma=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}}\prod_{\alpha}dp_{\alpha}dq_{\alpha}.$$

于是积分可以分解为 $3N\nu$ 个相同积分的乘积，这些积分的形式为

$$\iint_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{p_{\alpha}^{2}+\omega_{\alpha}^{2}q_{\alpha}^{2}}{2kT}\right\}dp_{\alpha}dq_{\alpha}=\frac{2\pi kT}{\omega_{\alpha}},$$

結果就得到公式(62.1)(由于积分收斂得很快，所以对 dq_{α} 的积分可以扩展为从 $-\infty$ 到 $+\infty$)。

在足够高的溫度下(只要固体在这些溫度下尙未熔化或分解)，原子振动的非简諧性效应可能变得显著起来。这种效应对物体热力学量的影响的特征可以用下述的方式来闡明(§49 中对气体的类似計算)。在振动势能按 q_{α} 冪次的展开式中考虑到二次项以后的几項，我們有：

$$E(p,q)=f_{2}(p,q)+f_{3}(q)+f_{4}(q)+\cdots,$$

式中 $f_{2}(p,q)$ 代表简諧振动的表达式(62.10)(q_{α} 和 p_{α} 的二次式)，而 $f_{3}(q),f_{4}(q),\cdots$ 各为所有坐标 q_{α} 的三次、四次等的齐次式。在(62.9)的配分函数中作 $q_{\alpha}=q'_{\alpha}\sqrt{T}$，$p_{\alpha}=p'_{\alpha}\sqrt{T}$ 的变換，我們就得到：

$$Z=\int' e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}d\Gamma=$$

$$=T^{3N\nu}\int' \exp\{-f_{2}(p',q')-\sqrt{T}f_{3}(q')-Tf_{4}(q')-\cdots\}d\Gamma.$$

我們看到：在被积式按溫度冪次的展开式中，$\sqrt{T}$ 的所有奇次項都

被乘上坐标的一个奇函数，所以这些项在对坐标进行积分后变为零。因此 Z 被表示成級数形式 $Z=Z_0+TZ_1+T^2Z_2+\cdots$，它只包含溫度的整数幂。把它代入(62.9)，因而自由能的一級修正項具有形式

$$F_{\text{非諧}}=AT^2, \tag{62.11}$$

即与溫度的平方成正比。在比热中它导致与溫度一次方成正比的修正項①。应当着重指出：这里所指的展开式实质上是按$\frac{kT}{\varepsilon_0}$这个总是很小的比值的幂次来展开的，而当然不是按$\frac{kT}{\hbar\omega}$的比值的幂次来展开，后一比值在这种情形下是大的。

习 題

1. 試求使两个相同固体(其溫度为 T_1 和 T_2)的溫度相等时所可能获得的极大功。

解 与 § 43 中习題 12 的解法完全相似。我們求得：

$$|R|_{\max}=Nc(\sqrt{T_1}-\sqrt{T_2})^2.$$

2. 試求使固体从溫度 T 冷却到媒质溫度 T_0 时(在不变的体积下)所可能获得的极大功。

解 根据公式(20.3)我們求得：

$$|R|_{\max}=Nc(T-T_0)+NcT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

§ 63. 德拜内插公式

由此可見，在两种极限情形——低溫和高溫——下，对固体的热力学量进行足够完全的計算是可能的。在中間的溫度范圍內，这样的計算是不可能的，因为在(61.1)中对频率的求和在很大程度上依賴于給定物体的整个振动頻譜分布的具体形式。

① 这个修正項通常是負的(与此相应，在(62.11)中 $A>0$)。

由于这个緣故，如果建立一个統一的內插公式，能够給出热力学量在两种极限情形中的正确值，那是很有意义的。当然，关于求得这种公式的問題的解不是唯一的。但是，应該希望：以合理的方式建立起来的內插公式，至少能够定性地正确描述物体在整个中間溫度范圍內的行为。

固体的热力学量在低溫下的形式由振动頻譜分布(61.4)所决定。在高溫下的情况是所有 $3N\nu$ 个振动都被激发。因此为了建立所求的內插公式自然要从这样一个模型出发：在这个模型中，在振动頻譜的整个范圍內頻率是按定律(61.4)分布的(实际上，它只对于低頻率是正确的)，并且振动頻譜是从 $\omega=0$ 开始，到某一有限頻率 $\omega=\omega_m$ 为止；决定后者的条件是：振动的总数等于应有的值 $3N\nu$：

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2 d\omega=\frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\bar{u}^3}=3N\nu,$$

由此得出

$$\omega_m=\bar{u}\left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{63.1}$$

由此可見，在所考慮的模型中，頻率分布由公式

$$9N\nu\frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}\qquad(\omega\leqslant\omega_m) \tag{63.2}$$

給出，它表示頻率在間隔 $d\omega$ 內的振动数目(我們已用 ω_m 来表示 $\bar{u}$)。

在(61.1)中把求和变換为积分，我們現在得到：

$$F=N\varepsilon_0+kT\frac{9N\nu}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)d\omega.$$

我們引入物体的所謂德拜溫度或特征溫度 Θ，其定义为：

$$k\Theta=\hbar\omega_m \tag{63.3}$$

(当然, Θ 是物体密度的函数)。于是

$$F=N\varepsilon_0+9N\nu kT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta}{T}} z^2\ln(1-e^{-z})dz. \qquad (63.4)$$

对它进行分部积分, 并引入德拜函数

$$D(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x\frac{z^3dz}{e^z-1}, \qquad (63.5)$$

可以把自由能的公式改写成形式

$$F=N\varepsilon_0+N\nu kT\left[3\ln(1-e^{-\frac{\Theta}{T}})-D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]. \qquad (63.6)$$

由此得到能量 $E=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$ 为

$$E=N\varepsilon_0+3N\nu kTD\left(\frac{\Theta}{T}\right), \qquad (63.7)$$

比热为

$$C=3N\nu k\left\{D\left(\frac{\Theta}{T}\right)-\frac{\Theta}{T}D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right\}. \qquad (63.8)$$

在图 7 中給出$\frac{C}{3N\nu k}$对$\frac{T}{\Theta}$的依賴关系的曲綫。

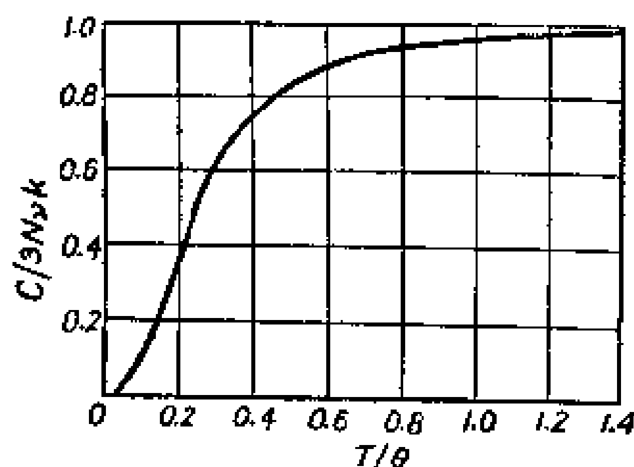


图 7

公式 (63.6—8) 就是所求的固体各热力学量的內插公式 (Debye, 1912)*。

* 譯者注: P. Debye, 前引文献。

很容易看到：在两种极限情形下这些公式确实給出了正确的結果。在 $T\ll\Theta$（低溫）时德拜函数的宗量 $\frac{\Theta}{T}$ 很大。在一級近似下，在德拜函数 $D(x)$ 的定义(63.5)中可以把积分上限 x 用 ∞ 代替；所得到的定积分等于 $\frac{\pi^4}{15}$，因此[①]

$$D(x)\cong\frac{\pi^4}{5x^3}\qquad(x\gg 1).$$

把它代入(63.8)，我們得到：

$$C=\frac{12N\nu k\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3,\tag{63.9}$$

这同(61.9)是一致的。而在高溫($T\gg\Theta$)时德拜函数的宗量很小；当 $x\ll1$ 时在一級近似下 $D(x)\cong1$[②]，因而从(63.8)我們有：$C=3N\nu k$，又同以前所得的結果(62.5)完全一致[③]。

指出以下这一点是有益的；函数 $D(x)$ 的实际变化进程表明：比热在两种极限情形下的定律能够适用的判据是 T 和 $\frac{\Theta}{4}$ 的相对大小：当 $T\gg\frac{\Theta}{4}$ 时比热可以认为是常数，而 $T\ll\frac{\Theta}{4}$ 时比热与 T^3 成正

---

① 把积分 $\int_0^x$ 用 $\int_0^\infty-\int_x^\infty$ 来代替，在第二个积分的被积式中把 $(e^z-1)^{-1}$ 按 e^{-z} 的冪次展开并逐項进行积分，我們求出：当 $x\gg1$ 时，

$$D(x)=\frac{\pi^4}{5x^3}-3e^{-x}\left\{1+0\left(\frac{1}{x}\right)\right\}.$$

因此，在正文中所引用的值，除了指数的小項未考虑到以外，是正确的。

② 当 $x\ll1$ 时，把被积式按 x 的冪次直接展开并逐項积分，就得出

$$D(x)=1-\frac{3}{8}x+\frac{1}{20}x^2-\cdots.$$

③ 在高溫下，比热的展开式精确到再下面一項的公式为

$$C=3N\nu k\left\{1-\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right\}.$$

比[1]。

根据德拜公式，比热是比值$\frac{\Theta}{T}$的某个普适函数。换句話說，根据这个公式，处于所謂“对应态”中的$\left(\text{即具有相同的}\frac{\Theta}{T}\text{的}\right)$不同物体的比热应該是相同的。

德拜公式只对一些具有簡单晶格的固体——大多数的元素和一些簡单化合物(例如，卤素盐类)——才很好地表达了(在对內插公式所能要求的精确程度內)比热随溫度变化的进程。对于結构很复杂的物体，实际上它是不适用的；这是很自然的，因为这些物体的振动譜非常复杂。

特别是，德拜公式完全不能适用于高度各向异性的晶体。这一类晶体的結构可能是“层”型結构或“鏈”型結构，因此在同一“层”或“鏈”中的原子間的相互作用势能比不同“层”或“鏈”間的結合势能要大得多。相应地，它們的振动譜不是由一个特征溫度来表征，而是由几个不同数量級的特征溫度$\Theta_1, \Theta_2, \cdots$来表征。因此，只有在比最低的一个$\Theta_i$还要低得多的溫度下，比热的$T^3$定律才是有效的，而在不同的$\Theta_i$之間的溫度范围內則出現新的极限規律。这个問題曾由栗弗席茲詳細研究过[2]。

§64. 固体的热膨胀

在自由能(61.6)中，正比于T^4的項在低溫下可以认为是附加到$F_0 = N\varepsilon_0\left(\frac{V}{N}\right)$上的一个很小的增量。从另一方面来看，对自由能的小的修正項(在給定的V和T下)等于对热力势Φ的小的修

① 举例来說，从一些物质的比热的数据所得到的它們的Θ值为：Pb: 90°, Ag: 210°, Al: 400°, KBr: 180°, NaCl: 280°；特别大的是金剛石的Θ: ~2000°。

② Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 22, 471(1952)。

正项(在給定的P和T下)(見(15.12))。因此我們可以立刻写出:

$$\Phi=\Phi_0(P)-\frac{\pi^2(kT)^4V_0(P)}{30(\hbar\bar{u})^3}. \tag{64.1}$$

式中$\Phi_0(P)$是热力势中与溫度无关的部分,$V_0(P)$是(借助于

$$P=-\frac{\partial F_0}{\partial V}=-N\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial V}$$

的关系式)表示为压强函数的体积,而$\bar{u}=\bar{u}(P)$是借助于同一个关系式用压强来表示的平均声速。物体的体积对溫度的依賴关系由$V=\frac{\partial \Phi}{\partial P}$来决定:

$$V=V_0(P)-\frac{\pi^2(kT)^4}{30\hbar^3}\frac{d}{dP}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{64.2}$$

热膨脹系数$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$等于

$$\alpha=-\frac{2\pi^2k(kT)^3}{15\hbar^3V_0}\frac{d}{dP}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{64.3}$$

我們看到:在低溫下α与溫度的三次方成正比。虽然如此,但是这个事实早就可以从能斯脫定理(§23)和比热的T^3定律看出来了。

类似地,在高溫下我們把(62.6)中的第二項和第三項看作是对第一項的小的修正項(为了使物体是固态的,在任何情形下都应該有$kT\ll\varepsilon_0$),我們得到:

$$\Phi=\Phi_0(P)-NcT\ln kT+NcT\ln \hbar\bar{\omega}(P). \tag{64.4}$$

由此得出

$$V=V_0(P)+\frac{NcT}{\bar{\omega}}\frac{d\bar{\omega}}{dP}. \tag{64.5}$$

热膨脹系数为

$$\alpha=\frac{Nc}{V_0\bar{\omega}}\frac{d\bar{\omega}}{dP}, \tag{64.6}$$

它是与溫度无关的。

随着压强的增加，固体中的原子彼此靠近，而它們振动的振幅(在同一能量值下)减小；换句話說，頻率增加。所以$\frac{d\bar{\omega}}{dP}>0$，因此$\alpha>0$，即固体随溫度的升高而膨脹。类似的討論表明：公式(64.3)中的热膨脹系数α也是正的。

最后，我們来利用在上一节末尾所指出的对应态定律。比热只是比值$\frac{T}{\Theta}$的函数这一論断，相当于断言热力势(举例来說)是

$$\Phi=\Phi_0(P)+\Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right) \tag{64.7}$$

这种形式的函数。同时体积为

$$V=\frac{\partial\Phi}{\partial P}=V_0(P)+\frac{d\Theta}{dP}\left(f-\frac{T}{\Theta}f'\right),$$

而热膨脹系数为

$$\alpha=-\frac{T}{V_0\Theta^2}\frac{d\Theta}{dP}f''.$$

用类似的方式我們求得焓$W=\Phi-T\frac{\partial\Phi}{\partial T}$和比热$C=\frac{\partial W}{\partial T}$:

$$C=-\frac{T}{\Theta}f''.$$

比較C和α的两个表达式，我們得到关系式如下：

$$\frac{\alpha}{C}=\frac{1}{\Theta V_0(P)}\frac{d\Theta}{dP}. \tag{64.8}$$

由此可見，在对应态定律能够适用的范圍內，固体的热膨脹系数和比热的比值是与溫度无关的(格留乃森定律)。

以前我們已經提到过：在固体中比热C_p和C_v之差是非常小的。在低溫范圍內，这是由于适用于所有一般物体的能斯脫定理的普遍結果。在高溫范圍內，利用热力学关系式(16.9)，我們有：

$$C_p-C_v=-T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}=-T\frac{\alpha^2V_0^2}{\frac{dV_0}{dP}},$$

式中 $\alpha=\alpha(P)$ 是热膨脹系数(64.6)。我們看到: C_p-C_v 之差正比于 T; 这实质上意味着: 它按 $\frac{kT}{\varepsilon_0}$ 的冪次的展开式是从一次項开始的, 但是比热本身的展开式是从零次項(常数項)开始的。由此得出結論: 固体在高溫时也有 $C_p-C_v\ll C$。

§65. 声子

在上节中我們把固体中原子的热运动考虑为晶格的簡正微振动的集合。現在我們来更仔細地研究这些振动的性质。

在晶体的每个元胞中一般来讲有几个原子。因此要規定一个原子必須給出它所处的元胞以及这个原子在該元胞中的編号 n。元胞的位置可以用元胞的任意一个規定的頂点的矢徑 $\mathbf{r}_s$ 来确定; 这些矢徑取

$$\mathbf{r}_s=s_1\mathbf{a}_1+s_2\mathbf{a}_2+s_3\mathbf{a}_3 \tag{65.1}$$

的值, 式中 s_1, s_2, s_3 是整数, 而 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是基格矢(即元胞的边长)。

我們用 u_n^s 来表示晶格振动时的原子位移, 其中角标 s 是元胞的編号, 而 n 不仅表示元胞中某个規定的原子, 而且还表示位移所发生的方向(沿 x, y, z 哪一个坐标軸); 因此, 如果元胞中有 r 个原子, 那末角标 n 就取 $3r$ 个值。

每个原子受到晶格中其它原子的作用力, 晶格的振动就是在这种力的作用下发生的。这些力是位移的函数; 由于位移很小, 所以可以把它們按 u_n^s 的冪次展开, 而只保留綫性項。这个展开式不包含零次項, 因为当 $u_n^s=0$ 时, 所有的原子都处于平衡状态, 因此

作用到它們上面的力必然变成 0。

因此晶格中原子的运动方程式具有形式

$$\ddot{u}_n^{\mathbf{s}} = -\sum_{n',\mathbf{s}'} \lambda_{n,n'}^{\mathbf{s}'-\mathbf{s}} u_{n'}^{\mathbf{s}'}. \tag{65.2}$$

λ 这些常系数只依賴于角标 $\mathbf{s}$ 和 $\mathbf{s}'$ 之差，因为两个原子間的相互作用力显然只能依賴于它們所属于的两个元胞的相对位置，而不依賴于它們在空間的絕对位置①。

我們用“单色平面波”

$$u_n^{\mathbf{s}} = u_n e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r}_\mathbf{s} - \omega t)} \tag{65.3}$$

的形式来求方程式(65.2)的解。复数振幅 u_n 只依賴于角标 n，也就是說，它只对于同一元胞中的不同原子才是不同的，而对于不同元胞中的同样原子则是相同的。

把(65.3)代入(65.2)，我們求出

$$\omega^2 u_n e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_\mathbf{s}} = \sum_{n',\mathbf{s}'} \lambda_{n,n'}^{\mathbf{s}'-\mathbf{s}} u_{n'} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_{\mathbf{s}'}}.$$

把这个方程式的两边除以 $e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_\mathbf{s}}$，引入矢量 $\mathbf{r}_\sigma = \mathbf{r}_\mathbf{s} - \mathbf{r}_{\mathbf{s}'}$，其中角注 $\sigma = \mathbf{s} - \mathbf{s}'$，并把对 $\mathbf{s}'$ 的求和换为对 σ 的等效的求和，我們得到：

$$\sum_{n',\sigma} \lambda_{n,n'}^{\sigma} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_\sigma} u_{n'} - \omega^2 u_n = 0. \tag{65.4}$$

这一組振幅的綫性齐次方程式，只有在行列式

$$\left| \sum_{\sigma} \lambda_{n,n'}^{\sigma} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_\sigma} - \omega^2 \delta_{nn'} \right| = 0 \tag{65.5}$$

的条件下，才具有不等于零的解。因为角标 n 和 n' 各取 $3r$ 个值，

---

① $\lambda_{n,n'}^{\mathbf{s}'-\mathbf{s}}$ 諸系数彼此之間由一定的关系式相互联系着。其原因在于：如果我們只把晶格整体地平移或旋轉一下，那末作用到每个原子上的力仍旧等于零。这些关系式我們不預备写出来。

所以行列式是一个 $3r$ 阶的行列式，因而方程式(65.5)是 ω^2 的一个 $3r$ 次代数方程式。

这个方程式有 $3r$ 个解，每一个解都决定频率 ω 依赖于波矢 $\mathbf{f}$ 的一个函数关系。因此，对于波矢 $\mathbf{f}$ 的每一个給定值来讲，频率 ω 一般来讲可以有 $3r$ 个不同的值。换句話說，可以說：频率 $\omega=\omega(\mathbf{f})$ 是波矢的多值函数，这函数具有 $3r$ 个"支"。

在这 $3r$ 个支中必然有这样一些支：它們在波长很大（与原子間的距离比較起来）时对应于晶体中通常的弹性波（即声波）。从弹性理論中大家知道，在被看成是連續媒质的晶体中，可以傳播的有三种类型的波，它們有不同的 ω 对 $\mathbf{f}$ 的依賴关系，并且对所有这三种类型的波来說 ω 都是波矢 $\mathbf{f}$ 諸分量的一次齐次函数，因而在 $\mathbf{f}=0$ 时变成0。因此，在函数 $\omega(\mathbf{f})$ 的 $3r$ 个支中应該有三个支，其频率随着 $\mathbf{f}$ 一起变成 0，而在 $\mathbf{f}$ 很小时是 $\mathbf{f}$ 諸分量的一次齐次函数，即具有形式

$$\omega=\alpha(\mathbf{n})f,$$

式中 $\alpha(\mathbf{n})$ 是波矢 $\mathbf{f}$ 方向的某个函数（$\mathbf{n}$ 是 $\mathbf{f}$ 方向上的单位矢量）。这三种类型的波称为弹性波或声学波；它們的特征是：晶格像連續媒质一样整体地振动。在波长为无限大的极限情形下，这些振动就变为整个晶格的簡单的平行位移。

在其余 $3(r-1)$ 个类型的波中，在 $\mathbf{f}=0$ 时频率并不变成 0，而相反地，在 $\mathbf{f}\to0$ 时趋向于一个常数极限。晶格的这些振动称为光学振动。在这种情形下，处在同一个元胞中的原子彼此相对地运动着，并且在 $\mathbf{f}=0$ 的极限情形下，元胞的重心保持不动。显然，如果每个元胞中总共只有一个原子，那末光学振动根本就不可能存在。

应当指出：所有 $3r-3$ 个光学振动的极限频率（$\mathbf{f}=0$ 时的频率）不一定是彼此不同的。在具有一定对称的晶体中，某几支光学

振动的极限频率可能是重合的。这个問题我們不准备在这里詳細討論。

如果任何一支光学振动的极限頻率同其他支的极限頻率并不重合，那末这一支中的頻率 $\omega(\mathbf{f})$ 在 $\mathbf{f}=0$ 的附近可以按波矢 $\mathbf{f}$ 諸分量 f_i 的冪次展开成級数。很容易看出：这个展开式中只包含 f_i 的偶次冪。实际上，由于力学运动方程式相对于时間反号是对称的，如果某个格波(65.3)的傳播是可能的，那末同样的波在相反方向的傳播也是可能的。但是这样改变方向相当于改变 $\mathbf{f}$ 的符号。因此，函数 $\omega(\mathbf{f})$ 应該是偶函数：$\omega(-\mathbf{f})=\omega(\mathbf{f})$，由此也就得出上述的論断。由此可見，在所考虑的情形下，光学振动的頻率在 $\mathbf{f}=0$ 附近对波矢的依賴关系具有形式

$$\omega=\omega_0+\sum_{i,k=x,y,z}\alpha_{ik}f_if_k, \tag{65.6}$$

式中 ω_0 是极限頻率，而 α_{ik} 是某些常数。

如果有几个支的极限頻率重合，那末在这些支中的頻率 $\omega(\mathbf{f})$ 一般来讲不能按 $\mathbf{f}$ 的冪次展开，因为 $\mathbf{f}=0$ 这一点是它們的奇点(支点)，而函数是不能在这种点附近展开成級数的。我們只能断言：在 $\mathbf{f}=0$ 附近 $\omega-\omega_0$ 之差是 f_i 的一次或二次齐次函数（依晶体的对称而定）。

晶格振动的波矢 $\mathbf{f}$ 具有下述的重要特点。波矢 $\mathbf{f}$ 仅仅通过指数因子 $e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}$ 才在表达式(65.3)中出現。但是把形式为

$$2\pi\mathbf{b},\quad \mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3$$

的任何矢量附加到 $\mathbf{f}$ 上去，完全不会使这个因子发生任何变化，其中 $\mathbf{b}$ 是任何倒格矢(参看§132)，$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 是倒格基矢，p_1, p_2, p_3 是整数。

因此，我們得出結論：晶格振动波矢的确定只能精确到附加任何一个倒格矢乘以 2π 的程度。

因而在函数 $\omega(\mathbf{f})$ 的每一支中只要考虑波矢在某个一定的有限間隔内的值就行了。也就是說，如果坐标軸(在普遍情形下是斜交的)选取在三个倒格基矢的方向，那末只要考虑波矢的三个分量在間隔

$$-\pi b_1<f_x\leqslant\pi b_1,\quad -\pi b_2<f_y\leqslant\pi b_2,\quad -\pi b_3<f_z\leqslant\pi b_3 \quad (65.7)$$

内的值就够了。換句話說，对于波矢 $\frac{\mathbf{f}}{2\pi}$ 来讲，应当选取它在一个倒格元胞中的全部可能值。这个結果自然同样适用于声学振动和光学振动。

我們再次提醒一下：上述的一切是在所謂"简諧近似"下进行討論的，在这种近似下在振动粒子的势能中只考虑到位移 u_n^s 的二次項。只有在这种近似下，不同的单色波(65.3)才彼此沒有"相互作用"，而自由地在晶格中傳播着。在考虑到后面的"非简諧"项时，就出現这些波彼此相互散射的各种类型的散射过程。

此外，我們假定了晶格具有理想的周期性。必須注意：即使不考虑可能的"杂质"以及晶格的其它缺陷，只要在晶体中有各种同位素原子无序地分布着，那末理想的周期性在一定程度上也是被破坏了的。但是，只要同位素的原子量的相对差很小，或者有一种同位素比其余的多得多，那末这种破坏也就比較不重要了。这些情形也正是通常所遇到的，在这些情形下，上述的图像在一級近似下仍然是有效的，但是在更高級的近似下，就会产生格波受到晶格中各种"非均匀性"散射的各种类型的"散射"过程。

現在我們来研究晶格振动的图像从量子理論的观点来看是怎样的問題。

在格波(65.3)中，原子在每一时刻都經历一定的位移，在量子理論中，我們引入"声量子"或"声子"的概念来代替这些格波，所謂声量子或声子就是把它們看成是一些在晶格中傳播的、具有一定

能量和运动方向的“似粒子”。由于在量子力学中振子的能量是 $\hbar\omega$ 的整数倍(其中 ω 是經典波的频率),所以声子的能量 ε 同频率 ω 的关系为

$$\varepsilon=\hbar\omega, \tag{65.8}$$

与光量子——光子——的情形相类似。至于波矢 $\mathbf{f}$, 則它所确定的是声子的所謂“准动量”$\mathbf{p}$:

$$\mathbf{p}=\hbar\mathbf{f}. \tag{65.9}$$

这个量在許多方面与通常的动量相似，但同时它与动量又有一系列重要的区别[①]。区别主要是由于：准动量这个量的确定只能精确到可以附加任何一个 $2\pi\hbar\mathbf{b}$ 型的常数矢量的程度,——所有相差这样一个量的不同 $\mathbf{p}$ 值在物理上是等效的。

声子的速度由相应的經典波的群速度所确定，即 $\mathbf{v}=\dfrac{\partial\omega}{\partial\mathbf{f}}$。这个公式也可以写成如下形式

$$\mathbf{v}=\frac{\partial\varepsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}}, \tag{65.10}$$

与粒子的能量、动量和速度之間通常的关系式完全相似。

所有上述关于格波的频率和波矢之間的依賴关系完全可以变換到声子的能量和它們的准动量之間的依賴关系。例如，函数 $\varepsilon=\varepsilon(\mathbf{p})$ 一般来讲也具有 $3r$ 个不同的支。其中有三“种”声子是这样的：当准动量足够小时它們的能量 ε 是 $\mathbf{p}$ 的諸分量的一次齐次函数。这样的声子的速度在 $\mathbf{p}$ 很小时所具有的值只与 $\mathbf{p}$ 的方向有关，而与 $\mathbf{p}$ 的大小无关。显然，这个速度不是别的，而就是晶体中相应的声速。

在量子图像中与“簡諧”近似下的格波(65.3)的自由傳播相对

---

① 声子的准动量的性质与电子在周期場中的准动量的性质完全相似；关于后者請参看本教程第三卷“量子力学”，§ 104。

应的是完全沒有相互作用的、即彼此互不“碰撞”的声子的自由运动。在更高級的近似下，就出現声子彼此之間的各种弹性的和非彈性的碰撞过程。这些碰撞正是使得在“声子气体”中能够建立起热平衡的机构，也就是使得在晶格中能够建立起平衡的热运动的机构。

当两个(或几个)声子互相碰撞时，应該遵守能量守恒定律以及准动量守恒定律。但是后者对互相碰撞的声子的准动量之和的守恒只要求精确到可以附加任何一个 $2\pi\hbar\mathbf{b}$ 型的矢量的程度，这是由于准动量本身具有非单值性的緣故。由此可見，两个声子在碰撞前的准动量($\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$)和碰撞后的准动量($\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$)应該由形式为

$$\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2'+2\pi\hbar\mathbf{b} \tag{65.11}$$

的关系式联系起来。

在晶格中可以同时激发任意个相同的声子。换句話說，处在声子的每一个量子态中的声子数可以是任意的。这就意味着：声子气体遵循着玻色統計。此外，由于在这种气体中“粒子”的总数不是給定的，而是由平衡条件来决定的，因此它的化学势等于 0 (参看 § 60)。因而在給定的(准动量为 $\mathbf{p}$、能量为 ε 的) 量子态中的声子平均数在热平衡时，由普朗克函数所决定：

$$\bar{n}_{\mathbf{p}}=\frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/kT}-1}. \tag{65.12}$$

应当指出：在高温($kT\gg\varepsilon$)下，这个表达式变为

$$\bar{n}_{\mathbf{p}}=\frac{kT}{\varepsilon}, \tag{65.13}$$

即在該状态中的声子数与溫度成正比。

我們可以用声子的概念来描述固体的非平衡状态，如像对于理想气体所做过的那样。就是說，固体的每一个非平衡的宏观状态可以用声子按它們的量子态的某种非平衡分布来确定。物体在

这种状态的熵可以利用§54中所得到的（屬于玻色气体的）公式来計算。例如，在每个状态中都有許多声子的情形下，熵等于

$$S=k\sum_j G_j\ln\frac{eN_j}{G_j},$$

式中 N_j 是由 G_j 个邻近状态所組成的一群状态中的声子数（参看(54.8)）。这种情形相当于高溫($T\gg\Theta$)情形。

我們把这个公式改写成积分形式，这相当于热振动的經典的波动图像。“坐落在”波矢間隔 $df_xdf_ydf_z$ 和空間体积元 dV 內的声子($3r$“种”声子中的每一“种”声子)状态数为

$$d\tau=\frac{dp_xdp_ydp_z\,dV}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{df_xdf_ydf_z\,dV}{(2\pi)^3}.$$

設 $U(\mathbf{r},\mathbf{f})d\tau$ 是在空間体积元 dV 內而波矢在 $df_xdf_ydf_z$ 內的热振动的能量。相应的声子数为

$$\frac{U(\mathbf{r},\mathbf{f})}{\hbar\omega(\mathbf{f})}d\tau.$$

用这些表达式来代替 G_j 和 N_j，并把求和变成积分，我們就得到在热振动譜中具有一定的、非平衡的能量分布的固体的熵的公式如下：

$$S=k\sum\int\ln\frac{eU(\mathbf{r},\mathbf{f})}{\hbar\omega(\mathbf{f})}d\tau.\qquad(65.14)$$

求和是对函数 $\omega(\mathbf{f})$ 的 $3r$ 个支进行的。

§66. 量子液体。玻色型能譜

与气体和固体相反，液体的热力学量，那怕是它們的溫度依賴关系，都是不可能在普遍形式下来計算的。其原因在于液体的分子之間存在着强烈的相互作用，而同时又不像固体中那样具有振动的微弱性，以使热运动具有簡单的特性。由于分子間的相互作用很强，就使得在計算热力学量时有必要知道相互作用的具体

規律，而这种具体規律是随着液体的不同而不同的。

唯一可能在普遍形式下进行研究的是液体在絕对零度附近的性质①。这个問題具有重要的原則性的意义，虽然实际上在自然界中只存在一种物质——氦——可以一直到絕对零度仍然保持液态②。与此联系起来应当提醒一下（参看§61）：根据經典力学，所有的物体在絕对零度下都应該是固态的；但是由于氦的原子之間的相互作用特别微弱，所以它一直到量子效应起重要作用的溫度下仍然保持液态（"量子液体"），以后凝固已經不再会发生了。

計算热力学量要求知道所給定的物体的能級譜。应当着重指出：在像量子液体这种相互作用很强的粒子系統的情形下，我們所指的能級必須对应于全部液体作为一个整体的量子力学定态，而絕不能对应于許多单个原子的状态。在計算接近絕对零度的溫度下的配分函数时，所必需考虑的只是液体的弱激发能級，即离基态不太高的能級。

我們以下述情况作为以后所有討論的基础。宏观物体的任何一个弱激发态在量子力学中都可以看成是一些单个的"元激发"的集合。这些元激发的行为就像一些在物体所占据的体积內运动、并具有一定的能量和动量的"似粒子"一样③。只要元激发的数目足够少，它們彼此間就沒有"相互作用"（即它們的能量可以直截加起来），因此它們的集合可以当作为理想气体来考虑。

关于量子液体弱激发态的能譜的所有可能类型的普遍研究和分类的問題到现在还沒有解决。但是可以指出两种类型的能譜，它們的存在看来在任何情形下都是可能的。但是必須注意：也沒

---

① 在§66—§68中所叙述的見解是Л.朗道提出的。

② 更确切地讲，是两种物质：同位素 He^3 和 He^4。

③ 例如，在固体的激发态中原子在它們的平衡位置附近作微振动，这种激发态可以看成是在固体中运动的声子的集合。

有根据可以认为組合型的能譜是不可能存在的。还应当强調指出：即使对于这两种基本类型来讲，我們也还沒有可能通过把量子力学普遍原理应用于相互作用很强的多粒子系統的途徑，来从理論上比較滿意地证明它們的可能存在。

能譜的可能类型之一（"玻色"型能譜）的特征是：元激发可以一个一个地产生和消灭。但是任何一个量子力学系統（在这里所考虑的情形下是整个液体）的动量矩只能改变一个整数。因此一个一个地产生的元激发一定具有整数的动量矩，因而一定服从玻色統計。凡是由服从玻色統計的粒子所构成的液体，都一定具有这种类型的能譜。

当动量 p 很小（即波长 $\frac{h}{p}$ 很大）时，这些元激发相当于通常在液体中的声波，也就是声子。这就意味着：p 很小的元激发的能量 $\varepsilon(p)$ 是动量的綫性函数：

$$\varepsilon = up, \tag{66.1}$$

式中 u 是液体中的声速。必須着重指出：在液体中元激发的动量是眞正的动量，而不像在固体的周期性晶格中的声子那样是"准动量"。

随着动量的增加，曲綫 $\varepsilon=\varepsilon(p)$ 当然与綫性依賴关系偏离开来；以后的形状与液体分子相互作用的具体規律有关，因而不可能在普遍形式下来确定[①]。应該注意：当动量足够大时，函数 $\varepsilon(p)$ 是根本不可能存在的，因为动量太大的元激发是不稳定的，而分解成几个动量（和能量）較小的元激发；确定曲綫 $\varepsilon=\varepsilon(p)$ "終点"附近的能譜性质还是一个尙未解决的問題。

知道了 $\varepsilon(p)$ 在 p 很小时的依賴关系，就能够計算出液体在足

① 液态氦（He^4）具有这里所考虑的类型的能譜（这是从它在实驗上被发现的超流动性（参看下一节）所得出的結論）。

够接近絕对零度的溫度下的热力学量：在这种溫度下液体中所有的元激发实际上都具有很小的能量，即都是声子[1]。利用在§61中所得到的、固体热力学量在低溫下的表达式，就可以直接写出相应的公式，而不必經过任何特殊的計算。区别只在于：代替在固体中声波的三个可能的(一个纵的、两个横的)偏振方向，在液体中只存在一个纵偏振方向；因此所有的热力学量的表达式都必須除以3。例如，对于液体的自由能我們有：

$$F=F_0-V\frac{\pi^2(kT)^4}{90(\hbar u)^3}, \tag{66.2}$$

式中F_0是液体在絕对零度下的自由能。液体的能量等于

$$E=E_0+V\frac{\pi^2(kT)^4}{30(\hbar u)^3}, \tag{66.3}$$

而比热等于

$$C=\frac{2\pi^2 k}{15(\hbar u)^3}V(kT)^3, \tag{66.4}$$

它正比于溫度的三次方。

我們已經指出，剛才所考慮的这种类型的能譜，出現在液态氦(同位素He^4)中。对它的各热力学量的实驗数据进行分析的結果，表明这些数据完全能够得到解釋，只要假設液态氦的$\varepsilon(p)$曲綫具有如图8所示的形状：在开始的一段綫性上升以后达到极大值，然后开始下降，而在某个一定的动量值p_0处通过极小值[2]。在热平衡状态，在液体中出現的元激发大部分都在能量极小值附近，也就是說，在ε很小的区域($\varepsilon=0$

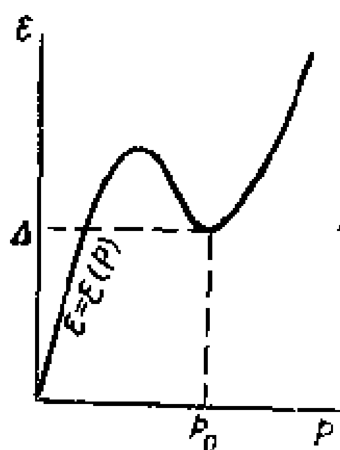


图 8

① 在液态氦中，这种情形发生在大約0.8°K以下的温度。

② 关于这种类型的能譜的定性理論已由費曼給出(R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **94**, 262, 1954)。

附近的区域）内，以及在 $\varepsilon(p_0)$ 值附近的区域內。因此正是这两个区域特別重要。在 $p=p_0$ 附近，函数 $\varepsilon(p)$ 可以按 $p-p_0$ 的冪次展开成級数。綫性項是不存在的，取到二次項我們有

$$\varepsilon=\Delta+\frac{(p-p_0)^2}{2\mu}, \tag{66.5}$$

式中 $\Delta=\varepsilon(p_0)$，而 μ 是常数。这种类型的元激发現在已經习慣地称为“轉子”。

Δ, p_0 和 μ 这些常数的經驗数值为:

$\Delta=8.9^\circ\mathrm{K}$, $p_0=2.1\times10^{-19}$ 克-厘米/秒, $\mu=1.72\times10^{-24}$ 克。因为轉子能量总是包含 Δ 这个量，而 Δ 比 kT 大得多(在溫度低到可以称为“轉子气体”的情形下)，所以可以用玻耳兹曼分布代替玻色分布来描述它們，而仍旧具有足够的精确度。

习 題

試求液态氦的各热力学量的“轉子”部分。

解 当溫度升高时，各热力学量除了“声子”部分以外，还有由于轉子的出现所引起的貢献。根据方程式(41.5)，在体积 V 内 N 个粒子的气体的自由能是:

$$F=-NkT\ln\frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3}\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d^3p.$$

轉子气体中的粒子数不是一个給定的数，而是随着溫度而变化的，因而决定于自由能应为极小值的条件。令 $\frac{\partial F}{\partial N}$ 等于 0，我們求出轉子数为:

$$N_{轉}=\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d^3p.$$

相应的自由能值为:

$$F_{轉}=-\frac{VkT}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d^3p.$$

現在我們应当把(66.5)式代入上式。因为 $p_0^2\gg\mu kT$，所以在把对 d^3p 的积分改成对 $4\pi p^2dp$ 的积分时，可以把指数外面的因子 p^2 换成 p_0^2，而仍旧足够精确。在对指数因子进行积分时，我們可以把积分限取为 $-\infty$ 和 $+\infty$。最

后我們得到：

$$N_{轉}=\frac{2(\mu kT)^{1/2}p_0^2V}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}e^{-\frac{\Delta}{kT}},$$

$$F_{轉}=-kTN_{轉}.$$

因此轉子对熵和比热的貢献为：

$$S_{轉}=kN_{轉}\left(\frac{3}{2}+\frac{\Delta}{kT}\right),$$

$$C_{轉}=kN_{轉}\left[\frac{3}{4}+\frac{\Delta}{kT}+\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2\right].$$

我們看到：各热力学量的轉子部分的温度依賴关系主要是指数型的。因此，在足够低的温度下，轉子部分小于声子部分，而在高温下情况相反，轉子部分超过声子部分。

§67. 超流动性

具有上述类型的能譜的量子液体必然具有一种奇妙的所謂超流动性——能够流过細毛細管或狹縫而不呈現出任何粘滞性的性质①。

我們从研究絕对零度下的液体开始；在这个温度下液体处于它的未被激发的基态中。

我們来考慮以恒定速度 $\mathbf{v}$ 在毛細管中流动的液体。由于液体与管壁之間的摩擦和液体本身內部的摩擦，就会发生液体动能的耗散，因而流动就会逐漸变慢，——在这种情况下就会表現出粘滞性的存在。

在随着液体一起运动的坐标系中来研究液体的流动要更方便些。在这个坐标系中氦是靜止的，而毛細管的管壁以速度 $(-\mathbf{v})$ 运动着。当有粘滞性存在时，靜止的氦也一定会开始运动起来。物理上是很明显的：由于液体被管壁所粘附，不可能一开始就引起

① 这个現象是由卡皮查在低于 2.19°K 的液态氦（氦 II）中发現的（1938）*。

* 譯者注：П. Л. Капица, *Доклады АН СССР*, 18, 21(1938)。

液体的整体运动。运动的出现必然是从内部运动的逐漸激发开始的，即从液体內元激发的出現开始的。

我們假設在液体中出現一个动量为 $\mathbf{p}$，能量为 $\varepsilon(\mathbf{p})$ 的元激发。于是液体的能量 E_0（在液体原来是靜止的坐标系中）就等于这个元激发的能量 ε，而液体的动量 $\mathbf{P}_0$ 就等于元激发的动量 $\mathbf{p}$。現在回到毛細管为靜止的坐标系中。根据力学中大家知道的能量和动量的变换公式，在这个坐标系中液体的能量 E 和动量 $\mathbf{P}$ 为

$$E = E_0 + \mathbf{P}_0\mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + M\mathbf{v}, \tag{67.1}$$

式中 M 是液体的质量。以 ε, $\mathbf{p}$ 代替 E_0, $\mathbf{P}_0$ 代入上式，我們可以写成：

$$E = \varepsilon + \mathbf{pv} + \frac{Mv^2}{2}.$$

$\frac{1}{2}Mv^2$ 这一項是流动液体的初始动能；而表达式 $\varepsilon + \mathbf{pv}$ 是由于出現元激发而引起的能量改变。这个能量改变应該是負的，因为运动液体的能量应該减少：

$$\varepsilon + \mathbf{pv} < 0.$$

在給定的 p 值下，不等式左边的量当 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{v}$ 反平行时具有最小值；因此在任何情形下都应該有 $\varepsilon - pv < 0$，即

$$v > \frac{\varepsilon}{p}. \tag{67.2}$$

这个不等式至少对于元激发动量 p 的某些值来說应該是满足的。因此只要求出 $\frac{\varepsilon}{p}$ 这个量的极小值，我們就得到沿着毛細管运动的液体中可能出現元激发的最低条件。在几何上，比值 $\frac{\varepsilon}{p}$ 是（在 p, ε 平面内）从坐标原点到曲綫 $\varepsilon = \varepsilon(p)$ 上某一点所联直綫的傾角的正切。显然，它的极小值决定于这样一点：从坐标原点到該点所联的直綫与曲綫在該点相切。只要这个极小值不等于零，那

末当流动速度不太大时在液体内不可能出现元激发。这就意味着：液体的流动不会减慢，即液体呈现出超流动性的現象。

我們所得到的超流动性存在的这个条件实质上归結为这样一个要求：曲綫 $\varepsilon=\varepsilon(p)$ 不与横坐标軸在坐标原点相切（不考虑它与横坐标軸在远处相切的情形，由于这种可能性是很小的）。因此任何能譜只要其中足够小的元激发是声子，都会导致超流动性。

現在我們来研究这种液体在不等于絕对零度的溫度（虽然接近于絕对零度）下的情形。在这种情形下，液体并不处于基态——它包含有元激发。上面所进行的討論本身仍然有效，因为在这些討論中并沒有直接用到液体最初处于基态这一事实。在滿足上述条件时，液体相对于管壁的运动仍旧不可能引起新的元激发在液体中出現。但是，必須說明，已經存在于液体中的元激发是怎样出現的。

为此我們来进行以下的計算。我們設想“元激发气体”整体地以速度 $\mathbf{v}$ 相对于液体作平动运动。整体地运动着的气体其分布函数可以从静止气体的分布函数 $n(\varepsilon)$ 求得，只要把粒子的能量 ε 用 $\varepsilon-\mathbf{pv}$ 这个量来代替，其中 $\mathbf{p}$ 是粒子的动量[①]。因此气体的总动量

① 对于通常的气体来說，这个情况是伽利略相对性原理的直接結果，并可以直截用从一个坐标系变换到另一个坐标系的办法来加以证明。但是在这里所考虑的情形下这样的論证不能直接适用，因为“元激发气体”不是在真空中运动，而是“在液体中”运动。虽然如此，但是这个論断还是有效的，这可以从下面的討論中看出。設元激发气体以速度 $\mathbf{v}$ 相对于液体而运动。我們来考虑这样一个坐标系（坐标系 K）：在这个坐标系中元激发气体整体地是静止的，而液体相应地以速度 $-\mathbf{v}$ 运动着。根据变换公式(67.1)，液体在坐标系 K 中的能量 E 和在液体为静止的坐标系（坐标系 K_0）中的能量 E_0 之間的关系式为：

$$E=E_0-\mathbf{P}_0\mathbf{v}+\frac{Mv^2}{2}.$$

設在液体中出现一个能量为 $\varepsilon(p)$（在坐标系 K_0 中）的元激发。于是液体在坐标系 K 中的附加能量为 $\varepsilon-\mathbf{pv}$，这就证明了我們所作的論断。

(每单位体积的)为:

$$\mathbf{P}=\int \mathbf{p}n(\varepsilon-\mathbf{p}\mathbf{v})\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

(式中符号 d^3p 代表乘积 $dp_xdp_ydp_z$)。我們假定速度 $\mathbf{v}$ 很小,从而可以把被积式按 $\mathbf{p}\mathbf{v}$ 的冪次展开。在对矢量 $\mathbf{p}$ 的方向进行积分后,零次项变为零,結果留下:

$$\mathbf{P}=-\int \mathbf{p}(\mathbf{p}\mathbf{v})\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

对矢量 $\mathbf{p}$ 的方向进行积分,我們得到:

$$\mathbf{P}=-\mathbf{v}\frac{4\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty p^4\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}dp. \tag{67.3}$$

对于声子来說,$\varepsilon=up$①,进行分部积分后,我們求得:

$$\mathbf{P}=-\mathbf{v}\frac{4\pi}{3u(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty p^4\frac{dn(p)}{dp}dp=\mathbf{v}\frac{16\pi}{3u(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty p^3n(p)dp.$$

但是积分

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty upn(p)\cdot 4\pi p^2dp=\int \varepsilon n(\varepsilon)\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

不是别的,而就是声子气体每单位体积的能量 $E_{声}$,因此最后我們有:

$$\mathbf{p}=\mathbf{v}\frac{4E_{声}}{3u^2}. \tag{67.4}$$

---

① 对于声子来說,函数 $n(\varepsilon)$ 是化学势等于零的玻色分布函数。因此 $n(\varepsilon-\mathbf{p}\mathbf{v})$ 与表达式

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mathbf{p}\mathbf{v})/kT}-1}$$

成正比。应当注意到:超流动性条件 $\left(v<\frac{\varepsilon}{p}\right)$ 正好就是保证这个表达式在所有能量下都是正的和有限的条件。

首先我們看到：元激发气体的运动伴随着一定质量的迁移：单位体积气体的有效质量由(67.3)或(67.4)中动量P和速度v之間的比例系数所决定。另一方面，当液体譬如說流經毛細管时，絲毫也不妨碍这种气体的“粒子”同管壁发生碰撞和同管壁交换动量。結果元激发气体将停止不动，就像所有通常的气体流經毛細管时所发生的情形一样。

因此，我們得到下述的基本結論。在不等于絕对零度的溫度下，液体一部分质量的行为正如正常的粘滞性液体一样，在运动时“粘附”在器壁上；而其余部分质量的行为就像沒有粘滞性的超流动性液体一样。同时重要的是：在液体这两部分“彼此”相对运动着的质量之間“沒有摩擦”，即它們彼此之間不发生动量的傳递。实际上，在研究匀速运动的元激发气体中的統計平衡时，我們得到：液体的一部分质量相对于另一部分质量的这种相对运动是眞正存在着的。但是假如在統計平衡状态中可以发生任何相对运动，那末这就意味着：并沒有摩擦伴随它一起发生。

应当着重指出：把液体考虑为它的正常的和超流动性的两“部分”的“混合体”，只不过是适于描述在量子液体中所发生的現象的一种表达方法。正如任何用經典术語对量子現象所作的描述一样，它并不是十分恰当的。实际上应当說：在量子液体中可以同时存在两种运动：其中每一种运动属于它所对应的“有效质量”(并且这两种质量之和等于液体眞正的总质量)。一种运动是“正常的”，即具有与通常粘滞性液体的运动同样的性质；另一种运动是“超流动性的”。这两种运动彼此間不发生动量的傳递。特别应当着重指出：在这里并不是把液体的实际粒子分成超流动性的和正常的粒子。在一定的意义下，可以說液体的超流动性质量和正常质量，但是这絕不意味着可以把液体眞正分成两部分。

用公式(67.4)来确定液体质量的正常部分，只能在溫度如此

之低、以致于可以把所有的元激发都考虑为声子的情形下。从(66.3)把声子气体能量的表达式代入(67.4)，我們求得液体的正常部分的密度 ρ_n 为：

$$\rho_n=\frac{2\pi^2}{45\hbar^3u^5}(kT)^4. \qquad (67.5)$$

随着溫度的升高，液体质量中愈来愈多的部分变成正常的液体。在液体的全部质量整个变成正常液体的那一点，超流动性这种性质就完全消失了。这就是液体的所謂 λ 点(氦的 λ 点为 2.19°K)，是一个第二类相变点(第十四章)。

习 題

試求液态氦正常密度的轉子部分。

解 对于玻耳茲曼分布，$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}=-\frac{n}{kT}$，因而(67.3)給出

$$(\rho_n)_{轉}=\frac{4\pi}{3kT(2\pi\hbar)^3}\int p^4 n dp=\frac{1}{3kT}\int\frac{p^2 n d^3p}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{\overline{p^2}}{3kT}\frac{N_{轉}}{V}.$$

因为 $p_0^2\gg\mu kT$，我們可以取 $\overline{p^2}=p_0^2$，而仍旧保持足够的精确度；再由 §66中的习題把 $N_{轉}$代入，最后我們求出

$$(\rho_n)_{轉}=\frac{p_0^2N_{轉}}{3kTV}=\frac{2\mu^{1/2}p_0^4}{3(2\pi)^{3/2}(kT)^{1/2}\hbar^3}e^{-\frac{\Delta}{kT}}. \qquad (1)$$

ρ_n 的声子部分和轉子部分变成相等的溫度大約在0.6°K。

$\rho_n(T)$曲綫在 λ 点附近的部分自然不能精确地計算出来。虽然如此，但是根据(1)式，ρ_n 的上升很快，所以可以令 $\rho_n/\rho=1$ 并应用(1)式来近似地获得 λ 点的溫度值。这样的計算給出 λ 点的值为2.5°K，与实际值 2.19°K十分符合。

§68. 量子液体。費密型能譜

在 §66 中我們已經指出：任何量子液体，如果所包含的粒子具有整数自旋，那末它一定具有玻色型的能譜。如果液体所包含的粒子具有半整数自旋，那末它的能譜就可能是另一种类型(称为

“費密型”能譜);这种液体的例子是同位素 He^3。但是必須强調指出:幷不是所有包含半整数自旋粒子的液体都普遍具有这种类型的能譜。这种液体所具有的能譜还取决于它的原子間相互作用的性质。这一点由下面的簡单論证就立刻可以看出:如果相互作用有把原子成对地結合起来的趋势,那末在极端情况下,我們就会得到一种分子液体,其粒子具有整数自旋,因而它的能譜是玻色型的。

量子液体的“費密型”能譜的构造,就某种意义来說,类似于理想費密气体的能譜。后者的基态对应于这样一种情况:单个粒子的动量从 0 起直到某一 p_0 值为止的整个范圍內的全部量子态都是占滿的。当一个粒子从这个占滿的能区中的一个态跃迁到 $p>p_0$ 的一个态中去以后,就形成气体的激发态。

自然,在液体中,单个原子的量子态是不存在的。但是,作为构成这种类型能譜的出发点,我們可以假設:原子間的相互作用是逐漸“加进去”的,也就是說,当从气体轉变到液体时,能級的分类保持不变。在这种分类下,起着气体粒子作用的是“元激发”,它們的数目与液体中的原子数一致,幷且服从費密統計。

每一个这种“似粒子”都具有一定的动量。(以后我們再来討論这个假設能否成立的問題。)設 $n(\mathbf{p})$ 代表它們相对于动量的分布函数。上面所提到的分类的原则就在于假定:只要规定了这个函数,就唯一地确定了液体的能量 E,幷且假定:基态对应于这样一个分布函数,这个分布函数所代表的分布情况,是似粒子的动量絕对值在某一規定的局限范圍內的全部量子态都被占滿。在最簡单的情形下,这个能区也像气体的情形一样,从 0 一直扩展到某一确定的界限值 p_0(动量空間中的一个球)。但是,另一种情形也是可能的:在这种情形下,在从气体逐漸轉变到液体的过程中,在这个球体內出現一个“空腔”,也就是說,与基态相对应的是这样一种分

布情况：动量絕对值在两个不等于0的有限值之間的全部量子态都被占滿。最后，在最普遍的情形下，出現几个这种（同心的）“空心球”也是可能的。

为了确定起見，在下面我們以最自然的情形开始，即以动量空間中的实心球的情形开始。換句話說，我們假設：在这种情形下对应于基态的是一个“阶跃”分布函数，这个分布函数在 $p=p_0$ 值处突然中止。p_0 这个量同液体密度的关系，与气体情形的公式* 相同。

值得注意的是：液体的总能量 E 絕不能化为似粒子的能量 ε 之和。換句話說，E 代表分布函数的一个普遍泛函，它不能象气体的情形那样化为积分 $\int n\varepsilon d\tau$（对于气体的情形，似粒子同实际粒子是一致的）。

因为根本的概念是 E，所以問題就在于怎样来定义似粒子的能量 ε。

分布函数的归一化条件为

$$\int n d\tau=\frac{N}{V}, \tag{68.1}$$

式中 N 是在液体的体积 V 中的粒子数，$d\tau$ 在这里代表 $\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$。（在下面，还要更严格地规定这个条件。）对于分布函数的一个无限小的改变来讲，E 的改变可以写成形式

$$\frac{\delta E}{V}=\int \varepsilon\,\delta n d\tau. \tag{68.2}$$

$\varepsilon(\mathbf{p})$ 这个量是能量相对于分布函数的泛函微商。它相当于由于加进一个动量为 $\mathbf{p}$ 的似粒子而引起的系統能量的改变，并且在其它粒子的場中起着这样一个似粒子的作用的也就是这个量。它也是

* 校者注：即(56.2)式。

分布函数的泛函，也就是說，只有当液体中所有似粒子的分布都被給定以后，函数 $\varepsilon(\mathbf{p})$的形状才是确定的。

与此相联系，必須指出：在費密型能譜中，一个元激发在某种意义下可以看成是一个在周圍原子的自洽場中的原子。但是这种自洽性不能以通常在量子力学中所用的意义来理解。它在这里具有更基本的性质：在原子的哈密頓算符中，不仅要把周圍粒子分布对势能的影响考虑进去，而且动能算符对动量算符的依賴关系也要改变。

很容易看出：似粒子的平衡分布函数具有通常費密分布的形状，而以由(68.2)所定义的 ε 这个量起着能量的作用。这是因为，由于所考虑的液体的能級的分类性质和理想气体的能級的分类性质之間的一致，所以用表达式

$$S=-k\int\{n\ln n+(1-n)\ln(1-n)\}d\tau \tag{68.3}$$

(参看(54.3)式)来定义液体的熵是很自然的。在粒子总数和总能量都应等于常数这两个附加条件下，把上式进行变分(总能量的变分由(68.2)式給出)，我們就得到所求的分布

$$n=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{KT}}+1}. \tag{68.4}$$

但是必須强調指出：尽管这个式子与通常的費密分布之間在形式上相似，但是只要能量 ε 本身是 n 的泛函，那末就不会完全相同，因此严格地讲，(68.4)式是 n 的一个很复杂的隐含的定义。

在上述的討論中，我們一直沒有理会似粒子的自旋是否存在。实际上，所有的量 (n, ε 等)一般来讲不仅是动量的函数，而且还是似粒子的自旋算符(矩陣) $\hat{\mathbf{s}}$ 的算符函数。如果液体处于热动平衡状态，那末它是均匀而各向同性的，因而标量 ε 只能与标量的宗量有关。因此算符 $\hat{\mathbf{s}}$ 只能以 $\hat{\mathbf{s}}^2$ 或$(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{p})^2$的形式出現(乘积$(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{p})$的一次冪是不允許的，因为，由于自旋矢量是一个軸矢量，所以这个乘

积不是标量，而是一个贋标量)。对于自旋$\frac{1}{2}$，我們有

$$\hat{s}^2=\frac{3}{4},\quad (\hat{s}\cdot p)^2=\frac{1}{4}p^2,$$

即$\hat{s}$根本不出現。因此在这种情形下，似粒子的能量ε完全与自旋无关。

ε之不依賴于自旋，意味着似粒子的所有能級都具有一个二重簡并度。本来，如果說似粒子具有自旋，事实上也就是表示能級中有这种簡并度存在。在这种意义下，我們可以断言：在这里所考虑的类型的能譜中的似粒子，其自旋总是等于$\frac{1}{2}$，而与液体中实际粒子的自旋无关。这是因为，对于s不等于$\frac{1}{2}$的任何自旋来讲，$(\hat{s}\cdot p)^2$型的項都会使得$(2s+1)$重簡并的能級分裂成$\frac{1}{2}(2s+1)$个两重簡并的能級。換句話說，函数$\varepsilon(p)$出現$\frac{1}{2}(2s+1)$个不同的支：其中每一支所对应的似粒子都"具有自旋$\frac{1}{2}$"。

为了簡化公式的书写，我們在下面将假設：沒有一个量是依賴于自旋算符的。因此只需要把所有对相空間的积分都乘以因子2，我們就把自旋$\frac{1}{2}$的出現考虑进去了；我們假定因子2被包括在$d\tau$的定义中：

$$d\tau=2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

当出現对自旋的依賴关系时，公式的书写的差别只在于：在对相空間进行积分以后，还必須取矩陣函数的迹。

我們現在回到上面所作的假設：对每一个似粒子都可以賦予一个确定的动量。这样一个假設能够成立所要求的条件是：由于

平均自由程的有限而引起的动量不准度不仅必须比动量本身小得多，而且还必須比分布函数的“过渡”区（在其中，这个分布与“阶跃”分布有相当的区别）的寬度（以动量来量度）也小得多。不难看出：这个条件要得到满足，只需要在界限动量附近（亦即在費密球的表面附近）分布 $n(\mathbf{p})$ 与“阶跃”分布有一足够小的偏差就行了。这是因为，由于泡利原理，只有处于分布函数的“过渡”区内的似粒子才能够碰撞，并且由于散射的緣故，它們必然进入同一能区的空态中去。因此，碰撞几率正比于“过渡”区的寬度 Δp 的平方。相应地，由于碰撞而引起的动量不准度也必然正比于 $(\Delta p)^2$。因此显然，对于足够小的 Δp 来讲，不准度不仅比 p_0 小得多，而且即使比 Δp 也小得多。

因此，这一节的方法只能适用于系統的这样的激发态：描述这种激发态的分布函数与“阶跃”分布函数不同，不同之点只在于在上限附近的一个小范圍內发生畸变。特别是对于热动平衡分布来讲，只有足够低的溫度 $(T\ll T_0)$ 才能适用。在一級近似下，我們可以把(68.4)中的泛函 ε 解釋为由“阶跃”分布計算出来的那个值。在那种情形下，ε 变成动量值的一个完全确定的函数，因而(68.4)簡化为通常的費密分布函数。

因此，函数 $\varepsilon(p)$ 只在費密球表面附近才具有直接的物理意义。在这里，它可以按 $p-p_0$ 的冪次展开，于是

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon-\mu\cong v_0(p-p_0), \tag{68.5}$$

式中

$$v_0=\left.\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right|_{p=p_0}$$

是动量等于界限动量值的似粒子的“速度”。在理想費密气体中，似粒子与实际粒子完全相同，对于这种情形，$\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}$，$v_0=\dfrac{p_0}{m}$。类似地，对于費密液体，我們可以引入一个量

$$m^* = \frac{p_0}{v_0}, \tag{68.6}$$

而把这个量称为似粒子的有效质量①。

这个量特别是可以用来确定費密液体在低溫下的比热。很容易看出：比热由与气体情形相同的公式(57.6)所給出，而只要把 m 換成 m^*。这是因为：用分布函数来表示熵的式子 (68.3)，对于气体和对于液体是相同的，如像分布函数和 ε 之間的关系那样；并且对于計算低溫下的积分(68.3)来讲，只有在 p_0 附近的动量是重要的。

由于分布函数微小地偏离阶跃分布函数而引起似粒子能量的改变，我們用 $\delta\varepsilon$ 来代表。它必然具有綫性泛函的形式：

$$\delta\varepsilon(\mathbf{p}) = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\,\delta n'\,d\tau'. \tag{68.7}$$

函数 $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 是 E 的二阶泛函微商，因而对于变量 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}'$ 是对称的。它在費密液体的理論中起着重要的作用。(在理想气体近似下，我們必須令 $f \equiv 0$。)

一般来讲，函数 f 不仅依賴于动量，而且还依賴于自旋。如果基本分布 n 是各向同性的，那末一般来讲，函数 f 包含形状为 $\varphi_{ik}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\hat{s}_i\hat{s}_k$ 的項。特别是似粒子之間的交換作用引起形状为 $\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{s}}'$ 的項。

但是为了簡單起見，我們在下面假設：函数 f 不依賴于自旋。

如果沒有外場作用到液体上，那末它的每单位体积的动量就等于质量輸运的密度；这是伽利略相对性原理的直接結論。似粒子的速度为 $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}$，因此似粒子通量由积分

---

① 应当注意：由費密型能譜不能得出超流动性的現象。在 § 67 的論证中，現在必須用 $\Delta\varepsilon$ 来代替 ε，不等式(67.2) $v > \frac{\Delta\varepsilon}{p}$ 因而对于任何 v 都能满足。

$$\int n\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}d\tau$$

所給出。因为液体中的似粒子数就等于实际粒子数，所以要求出似粒子的质量凈輸运，显然只需要把似粒子数的輸运乘以实际粒子的质量 m。因此，我們求出下列等式：

$$\int\mathbf{p}n\,d\tau=\int m\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}n\,d\tau. \tag{68.8}$$

把(68.8)式的两端进行变分，并应用(68.7)，我們得到

$$\int\mathbf{p}\delta n\,d\tau=m\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\delta n\,d\tau+m\iint\frac{\partial f(\mathbf{p},\mathbf{p}')}{\partial\mathbf{p}}n\delta n'\,d\tau\,d\tau'=$$

$$=m\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\delta n\,d\tau-m\iint f(\mathbf{p},\mathbf{p}')\frac{\partial n'}{\partial\mathbf{p}'}\delta n\,d\tau\,d\tau'$$

(在右边的第二个积分中，我們对調了积分变量，并进行了分部积分。)因为 δn 是任意的，所以得出

$$\frac{\mathbf{p}}{m}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}-\int f\frac{\partial n'}{\partial\mathbf{p}'}d\tau'. \tag{68.9}$$

現在我們把这个关系式应用于費密分布边緣附近的动量。同时，我們在右边把分布函数换为"阶跃"函数。于是能量 ε 是动量的函数，这个函数我們可以用(68.5)式来表示，因而微商 $\frac{\partial n}{\partial\mathbf{p}}$ 基本上是一个 δ 函数：

$$\frac{\partial n}{\partial\mathbf{p}}=-\frac{\mathbf{p}}{p}\delta(p-p_0).$$

这就使得我們可以把(68.9)中的积分相对于动量的絕对值来进行：

$$\int f\frac{\partial n'}{\partial\mathbf{p}'}\frac{2p'^2dp'do'}{(2\pi\hbar)^3}=-\frac{2p_0}{(2\pi\hbar)^3}\int f\mathbf{p}_0'do'.$$

在函数 $f(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ 中，两个宗量取相等絕对的值，因为 f 事实上只依賴于 $\mathbf{p}_0$ 和 $\mathbf{p}_0'$ 之間的角度 θ。把这个結果代入(68.9)中的积分，把两端乘以 $\mathbf{p}_0$，然后除以 p_0^2，我們就求出粒子的实际质量和似粒子的

有效质量之間的关系式如下：

$$\frac{1}{m}=\frac{1}{m^{*}}+\frac{p_0}{2(2\pi\hbar)^3}4\int f\cos\theta\, do'. \tag{68.10}$$

最后，我們来計算費密液体（在絕対零度下）的压縮系数，这也就相当于計算它的声速，因为声速等于压縮系数的平方根①。液体的密度为 $\rho=\frac{mN}{V}$，因而声速的平方为

$$u^2=\frac{\partial P}{\partial\left(\frac{mN}{V}\right)}=-\frac{V^2}{mN}\frac{\partial P}{\partial V}.$$

（当 $T=0$ 时，S 也 $=0$，所以沒有必要去区分等温压縮系数和絕热压縮系数。）为了計算这个微商，把它用化学势的微商来表示更方便些。因为后者只通过比值 $\frac{N}{V}$ 而依賴于 N 和 V，所以我們有：

$$\frac{\partial\mu}{\partial N}=-\frac{V}{N}\frac{\partial\mu}{\partial V}=-\frac{V^2}{N^2}\frac{\partial P}{\partial V}$$

$\left(\text{当 } T=\text{常数}=0 \text{ 时}, d\mu=-V\frac{dP}{N}\right)$。因此

$$u^2=\frac{N}{m}\frac{\partial\mu}{\partial N}. \tag{68.11}$$

因为 $\mu=\varepsilon(p_0)\equiv\varepsilon_0$，所以由于粒子总数的改变 δN 所引起的 μ 的改变 $\delta\mu$ 为

$$\delta\mu=\int f\delta n' d\tau'+\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial p_0}\delta p_0. \tag{68.12}$$

第二項是由于粒子总数的改变同时也就引起界限动量值的改变的緣故：δN 和 δp_0 之間的关系为：

$$\frac{2\cdot 4\pi p_0^2\delta p_0 V}{(2\pi\hbar)^3}=\delta N.$$

① 但是应当注意：实际上，如果温度严格地等于零，那末任何通常的声音都不能在費密液体中傳播，因为它的粘滞度隨着 $T\to 0$ 而无限制地增加。

因为 $\delta n'$ 只在 $p\cong p_0$ 时才显著地不等于0，所以在計算(68.12)中的积分时，可以写成：

$$\int f\delta n'd\tau'\cong\int f do'\int\delta n'\frac{d\tau'}{4\pi}=\int f do'\frac{\delta N}{4\pi V}.$$

把这个結果代入(68.12)，并由 $\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial p_0}=\frac{p_0}{m^*}$ 的关系式引入 m^*，我們就求出

$$\frac{\partial\mu}{\partial N}=\frac{1}{4\pi V}\int f do'+\frac{(2\pi\hbar)^3}{8\pi p_0 m^* V}.$$

最后，我們从(68.10)把 m^* 代入，并乘以

$$\frac{N}{m}=\frac{2\cdot 4\pi p_0^3}{3(2\pi\hbar)^3}\frac{V}{m},$$

就給出

$$u^2=\frac{p_0^2}{3m^2}+\frac{1}{6m}\left(\frac{p_0}{2\pi\hbar}\right)^3 4\int f(1-\cos\theta)\,do' \qquad (68.13)$$

的結果。

如果函数 f 依賴于两个粒子的自旋，那末(68.10) 和 (68.13) 两式中的积分前的因子 4 就应当改为对两个自旋变量求迹。

§69. 固体电介质的电子能譜[①]

关于元激发的概念，对于描述固体的电子能譜来讲，也同样是必須的。固体中各个原子的电子壳层彼此强烈地相互作用着，由于这个緣故，已經不能再討論单个原子的能級，而只能討論全部原子电子壳层的集合的整体能級。在討論固体的电子能譜时，我們把所有的原子核看作是靜止的并位于它們的平衡位置上——晶格的格点上。

① 近年来关于金屬的电子能譜問題有很大的发展。因为在这里不可能把这些发展都包括进来，所以在这一版中把这个問題全部略去。

各种不同类型固体的电子能譜的性质是各不相同的。我們首先来研究非順磁性的电介质晶体（首先研究这个問題的是弗倫克耳(Френкель, 1931)*。它的基本特点在于：第一个激发能級与基态能級相隔的距离是有限的；换句話說，在基态能級和激发态能譜之間存在着一个“能隙”。这个能隙（在通常的电介质中是几个电子伏特的数量級)的存在使得热力学量的“电子部分”成为指数型的小量（正比于 $e^{-\frac{\Delta}{kT}}$，其中 Δ 是能隙的寬度)。

在所考虑的能譜中的元激发显然可以用单个原子的激发态来描述，但是，絕不能认为这单个原子的激发态是屬于某个确定的原子的；它是“共有化的”，幷以“激发波”的形式在晶体中傳播着，就像从一个原子跳到另一个原子一样。像其它的情形一样，这种元激发也可以看成是“粒子”，在这种情形下称为激子，它具有一定的能量和准动量。也像任何可以一个一个出現的元激发一样，激子具有整数的动量矩幷遵循玻色統計。

在准动量 $\mathbf{p}$ 的給定值下激子的能量可以取一系列不連續的不同值。我們把这些值用角标 n 来进行編号，就可以把激子的能量写成形式 $\varepsilon_n(\mathbf{p})$。我們知道，准动量的諸分量在有限間隔(65.7)內取一系列連續的值。因此对于每一个 n 来讲，函数 $\varepsilon_n(\mathbf{p})$ 所給出的是激子能量值的一个“带”；不同的能带可以部分地彼此重叠。函数 $\varepsilon_n(\mathbf{p})$ 的最小可能值，即激子的最小可能能量，是不等于零的，这一点已在上面指出。

在电介质中除了激子以外，还可以存在另一种类型的元激发。可以把它們看成是由于单个原子电离的結果所产生的。每一个这样的电离都使得电介质中出現两个独立地傳播着的“粒子”——电

---

* 譯者注：J. Frenkel, *Phys. Rev.*, 37, 17, 459, 1276(1931)。

子和“空穴”。空穴就是在原子中“缺少”一个电子，因此它的行为就像一个带正电荷的粒子一样。应当着重指出：在讲到电子和空穴在晶体中的运动时，实际上我們指的自然是电介质电子的某种“共有化的”激发态，这些激发态（与激子状态相反）伴随着負的或正的元电荷的迁移。

电子和空穴具有半整数的自旋，因而遵循費密統計。但是这并不意味着：电介质的电子-空穴的能譜具有§68中所描述的費密型譜的性质。費密型譜的特征在于存在着費密界限动量值p_0；但是在这里所考虑的情形下根本不存在任何类似的量，并且同时出現的电子和空穴可以具有完全任意的准动量。

电子和空穴按照庫侖定律彼此相互作用着。大家知道，按照庫侖定律相互吸引的粒子其能量本征值譜由一系列不連續的負能級构成，这些負能級愈接近零能級就愈趋紧密，在零能級以上开始正能級的連續譜；前者对应于粒子的有限运动，后者对应于粒子的无限运动。在这里所考虑的情形下，不連續的能級对应于激子型的元激发（“束縛的”电子和空穴），而連續的能級对应于电子-空穴型的元激发（自由的电子和空穴）。因此我們可以說：（在給定的准动量值下）激子能量的可能值形成一个不連續的序列，这个序列随着能量的增加而漸趋紧密，最后过渡到能量值的一个連續序列，这个連續序列相当于自由运动的电子和空穴。

在所有这些考虑中，我們都是把电子能譜与原子核的运动割裂开来的：原子核被假設为固定在晶格的格点上。但是这絕非总是正确的。电子和晶格振动之間的相互作用可以如此之强，以至于上面所提出的分析方法成为不可能。在电介质中，电子同晶格振动的相互作用，使得在电子的位置附近的晶格产生形变。自然，这样对电子的运动是有很大影响的。（一个电子同它所引起的晶格形变一起，称为一个极化子；这个概念是由彼卡尔（Пекар）于

1946 年提出的*。)

§ 70. 負溫度

現在我們来考虑由于电介质的順磁性所引起的某些特殊現象。順磁性电介質的特征是：它們的原子的动量矩(同它們的磁矩一起)的取向是多少有些自由的。由于这些动量矩之間的相互作用(交換相互作用或磁相互作用，取决于它們距离的远近)，引起一个新的"磁"能譜的出現，叠加在正常的电介质能譜上。

显然，这一能譜全部位于有限的能量間隔內——这个能量間隔与物体中所有原子(这些原子彼此間以一定距离位于晶格的格点上)磁矩的相互作用能量同数量級；屬于一个原子的这种能量可以从十分之几度到几百度。在这一方面，磁能譜与通常的能譜有很大的区別：通常的能譜由于粒子动能的存在可以一直扩展到任意大的能量值。

由于这个特点，我們可以考虑这样的溫度范圍：在这个溫度范圍內 kT 比所有可允許的能量值(屬于一个原子的)都大得多。这时与能譜中磁能譜部分有关的自由能 $F_{磁}$ 可以完全类似于 § 32 中所做的那样来計算。

設 E_n 是相互作用磁矩系統的能級。于是我們所感兴趣的配分函数为：

$$Z_{磁}=\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}\cong\sum_n\left(1-\frac{E_n}{kT}+\frac{1}{2(kT)^2}E_n^2\right).$$

在这里也像在 § 32 中一样，虽然 $\frac{E_n}{kT}$ 这个量一般来讲并不很小，但是可以形式上按它的冪次展开成級数，因为在取对数后就是

---

* 譯者著：С. И. Пекар, *ЖЭТФ*, 16, 341(1946)；*Исследования по электронной Теории Кристаллов* (Гостехиздат, 1951)，第 1—3 章。

按～$\frac{E_n}{NkT}$这个很小的量展开的，其中N是原子数。在所考虑的能譜中的能級总数自然也就等于原子磁矩取向的所有可能組合数；因此，如果所有的磁矩是相同的，那末能級总数就是g^N，其中g是一个单独的磁矩相对于晶格的可能取向数。我們用字母上的一划来代表簡单的算术平均值，就可以把$Z_{磁}$改写成形式

$$Z_{磁}=g^N\left(1-\frac{1}{kT}\overline{E}_n+\frac{1}{2(kT)^2}\overline{E_n^2}\right).$$

最后，取对数并再以同样的精确度展开成級数，我們就得到自由能的表达式如下：

$$F_{磁}=-kT\ln Z_{磁}=-NkT\ln g+\overline{E}_n-\frac{1}{2kT}\overline{(E_n-\overline{E}_n)^2}. \tag{70.1}$$

由此得出熵

$$S_{磁}=Nk\ln g-\frac{1}{2kT^2}\overline{(E_n-\overline{E}_n)^2}, \tag{70.2}$$

能量

$$E_{磁}=\overline{E}_n-\frac{1}{kT}\overline{(E_n-\overline{E}_n)^2} \tag{70.3}$$

和比热

$$C_{磁}=\frac{1}{kT^2}\overline{(E_n-\overline{E}_n)^2}. \tag{70.4}$$

我們把固定在格点上、彼此相互作用的原子矩的集合考虑为一个孤立系統，而不考虑它同晶格振动的相互作用，这种相互作用通常是非常微弱的。公式(70.1—4)所确定的就是这个系統在高溫下的热力学量。

在§10中曾經证明溫度应当是正的，这个证明的基础是系統相对于其中发生內部宏观运动的稳定性条件。但是我們在这里所考虑的原子矩系統按其本身的性质来說是根本不可能作宏观运动

的，因此上述考虑对它不能适用。以吉布斯分布的归一化条件为基础的证明（§ 36）也不能适用——因为在这里所考虑的情形下，系統只具有有限数目的有限能級，所以归一化和式在任何溫度 T 下都是收斂的。

因此，我們得到了一个奇妙的結論：相互作用磁矩系統旣可以具有正的溫度，也可以具有負的溫度[1]。我們来研究系統处在不同溫度下的性质。

当溫度 $T=0$ 时，系統处于它的最低的量子态，而它的熵等于零。系統的能量和熵随着溫度的升高而单調地增长。当 $T=+\infty$ 时，能量等于 $\bar{E}_n$，而熵达到极大值 $Nk\ln g$；这些值对应于按系統的所有量子态的等几率分布，吉布斯分布在 $T\to\infty$ 时就过渡到这种分布。

溫度 $T=-\infty$ 与溫度 $T=+\infty$ 在物理上是恒等的；这两个溫度对系統給出相同的分布和相同的热力学量值。系統能量的继續增加相当于溫度从 $T=-\infty$ 继續升高，但是因为溫度是負的，所以按絕对值来讲是减小了，这时熵单調地下降（图 9）[2]。最后，当 $T=-0$ 时，能量达到了它的最大值，而熵重新变成 0；这时系統处于它的最高的量子态。

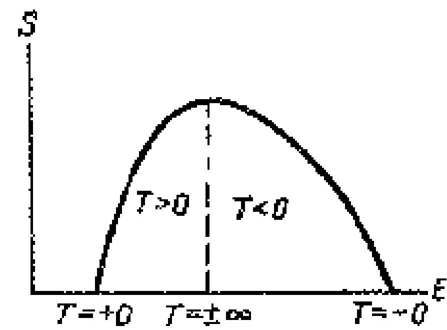


图 9

由此可見，負溫度的区域并不位于"絕对零度之下"，而是位于"无限大溫度之上"。在这种意义下可以說：負溫度比正溫度"更高"。与这种論断一致的是这样一个事实：当具有負溫度的系統同具有正溫度的系統（具有晶格振动）相互作用时，能量一定是从第

① 上述見解是由 Л. 朗道提出的。

② 曲綫 $S=S(E)$ 在其极大值点附近是对称的，但是在远离这一点的地方，一般来讲不一定是对称的。

一个系統轉移到第二个系統中去的，这一点可以用在§9中用来研究溫度不同的物体之間的能量交換的那种方法来证实。

負溫度状态可以在晶体的諸原子核磁矩所构成的順磁系統中具体实现，只要在这种晶体中核自旋相互作用的弛豫时間 t_2 比自旋和晶格之間相互作用的弛豫时間 t_1 小得多 (E. M. Purcell, R. V. Pound, 1951)*。設晶体在强磁場中受到磁化；然后把磁場方向如此迅速地反过来，以使得自旋"来不及"随着反向。这样就使得系統停留在一个非平衡状态，其能量显然高于 $\bar{E}_n$。經过数量級为 t_2 的时間，它达到一个具有同样能量的平衡状态。如果随后以絕热的方式把磁場移去，就使得系統所停留的状态显然是一个具有負溫度的平衡状态。更进一步在自旋系統和晶格之間的能量交換(以及它們的溫度变为相等)所經历的时間是 t_1 的数量級。

* 譯者注：E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **81**, 279(1951)。

第七章 非理想气体

§ 71. 气体对理想性的偏离

在极大多数的場合下，理想气体的物态方程可以足够精确地应用于实际气体。但是，这种近似有时还是不够的，因此就有必要考虑到实际气体对理想气体的偏离，这种偏离是由于构成气体的分子間的相互作用而产生的。

在这里我們就是要考虑这一点，但是认为气体还是足够稀薄的，以致于可以忽略掉分子的三重、四重等多重碰撞，而假定分子間的相互作用只以成对碰撞的方式来实現。

为了书写公式簡单起見，我們首先来考虑单原子的实际气体。它的粒子的运动可以經典地来考虑，所以它的能量可以写成形式

$$E(p, q)=\sum_{a=1}^{N}\frac{p_a^2}{2m}+U, \tag{71.1}$$

其中第一項是N个气体原子的动能，而U是它們彼此間的相互作用能。在单原子气体中，U只是原子間的相对距离的函数。配分函数$\int e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}d\Gamma$可以分解成对原子动量的积分和对原子坐标的积分的乘积。后者具有形式

$$\int\cdots\int e^{-\frac{U}{kT}}dV_1dV_2\cdots dV_N,$$

式中对每一个$dV_a=dx_a dy_a dz_a$的积分都是遍及气体所占据的整个体积V来进行的。对于理想气体来讲，$U=0$，因而这个积分就等于V^N。因此很明显：按照普遍公式(31.5)来計算自由能时我們得到：

$$F=F_{理想}-kT\ln\frac{1}{V^N}\int\cdots\int e^{-\frac{U}{kT}}dV_1\cdots dV_N, \qquad (71.2)$$

式中$F_{理想}$是理想气体的自由能。

在被积式中加上1又减去1,并考虑到$\int dV_1\cdots dV_N=V^N$,我們就可以把公式(71.2)改写成形式

$$F=F_{理想}-kT\ln\left\{\frac{1}{V^N}\int\cdots\int(e^{-\frac{U}{kT}}-1)dV_1\cdots dV_N+1\right\}. \quad (71.3)$$

为了进行以后的計算,我們利用下述形式的方法。我們假設:气体不仅是足够地稀薄,而且它的量是足够地少,以致于可以认为在气体中不会有一对以上的原子同时发生碰撞。这样的假設一点也不会影响所得到的公式的普遍性,因为由于自由能的可加性早就知道它应該具有形式$F=Nf\left(T,\frac{V}{N}\right)$(参看§24),所以对于少量气体所推导出来的公式自动地也适用于任何数量的气体。

两个原子只有当彼此靠得很近时,也就是說实际上已經发生碰撞时,它們之間的相互作用才不是很小的。因此只有当不論哪两个原子彼此靠得很近的情形下,公式(71.3)中的被积式才显著地不等于零。根据上面所作的假設,不能有一对以上的原子同时滿足这个条件,并且从N个原子中选出一对原子可以有

$$\frac{1}{2}N(N-1)$$

种方式。由于这个緣故,(71.3)中的积分可以改写成形式

$$\frac{N(N-1)}{2}\int\cdots\int(e^{-\frac{U_{12}}{kT}}-1)dV_1\cdots dV_N,$$

式中U_{12}是两个原子的相互作用能,因而只依賴于两个原子的坐标(由于原子的全等性,究竟是哪两个原子无关重要)。因而对于其余所有的坐标就可以进行积分,这样就給出V^{N-2}。此外,$N(N-1)$当然可以用N^2来代替,因为N是一个很大的数目;把

所得到的表达式代入(71.3)以代替其中的积分，并利用 $\ln(1+x)\cong x$(当 $x\ll1$ 时)，我們有①:

$$F=F_{理想}-\frac{kTN^2}{2V^2}\iint\left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}}-1\right)dV_1dV_2,$$

式中 dV_1dV_2 是两个原子的坐标微分的乘积。

但是 U_{12} 只是两个原子間的相对距离的函数，也就是說，只是它們的坐标之差的函数。因此，如果引用它們的质心坐标和它們的相对坐标来代替每个原子的坐标，那末 U_{12} 只依賴于它們的相对坐标(我們用 dV 来代表它們的微分的乘积)。所以可以对质心坐标进行积分，这样依旧給出体积 V。因此最后我們得到:

$$F=F_{理想}+\frac{N^2kTB(T)}{V},\tag{71.4}$$

式中

$$B(T)=\frac{1}{2}\int\left(1-e^{-\frac{U_{12}}{kT}}\right)dV.\tag{71.5}$$

由此我們求得压强 $P=\frac{\partial F}{\partial V}$:

$$P=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{NB(T)}{V}\right)\tag{71.6}$$

$\left(因为 -\frac{\partial F_{理想}}{\partial V}=P_{理想}=\frac{NkT}{V}\right)$。这就是在我們所考虑的近似下气体的物态方程。

我們知道(§ 15)，当外界条件或物体性质有微小的改变时，恒定体积下所发生的自由能的改变和恒定压强下所发生的热力势的改变彼此相等。

---

① 在下面我們将看到: 在公式(71.3)中对数号下的第一项正比于$\frac{N^2}{V}$。因此我們所进行的展开正好符合以前所作的假定: 不仅气体密度$\left(\frac{N}{V}\right)$很小，而且气体的数量(N)也不大。

如果把气体对理想性的偏离看作是这样一种改变，那末我們就可以从(71.4)直接得到Φ。为此，只需要根据克拉泊龙方程把(71.4)的修正項中的体积用压强来表示:

$$\Phi=\Phi_{理想}+NBP. \quad (71.7)$$

由此可以用压强来表示体积$\left(V=\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right.$——譯者注$\left.\right)$:

$$V=\frac{NkT}{P}+NB. \quad (71.8)$$

以上所述全部是对于单原子气体来讲的。但是,很容易看出:同样的公式对于多原子气体也仍然是有效的。在多原子气体的情形下，分子彼此間的相互作用势能不仅依賴于它們之間的相对距离,而且还依賴于它們的相对取向。如果——几乎总是如此——分子的轉动可以經典地来考虑，那末可以說，U_{12}是分子质心坐标和某种轉动坐标(角度)的函数，这种轉动坐标确定分子在空間中的取向。很容易理解,它与单原子气体情形的全部差别可以归結为:現在dV_a必須理解为分子的所有上列坐标的微分乘积。但是轉动坐标总是可以如此选擇，以使得积分$\int dV_a$仍旧等于气体的体积V。这是因为,对质心坐标的积分給出的就是体积V,而对角度的积分給出某个常数,但是角度总是可以归一化,以使得这个常数等于一。因此在这一节中所推导出来的全部公式对于多原子气体来說保持着同样的形式,其差别只在于:在(71.5)中的微分乘积dV中,現在不仅包含有确定两个分子間的相对距离的坐标的微分，而且还包含它們的相对取向的坐标的微分①。

当然，所得到的全部公式只有在积分(71.5)收斂的条件下才有意义。要满足这个条件，必须在任何情形下都有：分子間的相

① 如果气体的粒子具有自旋，那末函数U_{12}的形式一般来讲还依賴于自旋的方向。在这种情形下,对dV的积分还包括对自旋方向的求和。

互作用力随着距离增加而足够迅速地下降。如果在很大的距离下 U_{12} 按 $\sim r^{-n}$ 的冪次規律而下降，那末必須有 $n>3$①。

如果这个条件不能满足，那末由相同粒子所构成的气体根本不可能作为均匀物体而存在。在这种情形下，物质的每一部分所受到的来自气体中离它很远部分的作用力也都是很大的。因此离开气体所占体积的边界很近和很远的部分所处的条件将大不相同，由于这个緣故气体的均匀性也就被破坏了。

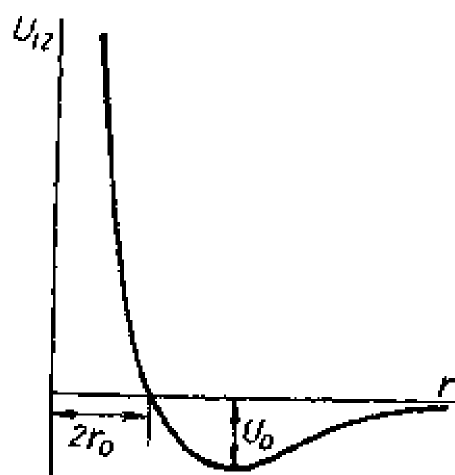


图 10

对于单原子气体来說，函数 $U_{12}(r)$ 具有如图10所示的形式；横坐标代表原子間的距离 r。当距离很小时，U_{12} 随着距离的减小而增加，这相当于原子間的斥力；大約从曲綫与横坐标軸相交的地方开始，曲綫陡峭地上升，以致 U_{12} 很快地就变得非常大，这相当于原子的相互“不可穿透性”(根据这一理由，距离 r_0 有时称为原子的“半徑”)。当距离很大时，U_{12} 緩慢地增加，漸近地趋近于零。U_{12} 随着距离的增加而增加相当于原子的相互吸引。U_{12} 的极小点，即微商 $\frac{dU_{12}}{dr}$ 等于零的点是一个“稳定”平衡的点。同时能量在这一点的絕对值 U_0 通常是不大的 $\left(\frac{U_0}{k}\right.$ 与該物质的临界溫度同一数量級 $\left.\right)$。

① 对于所有的原子气体或分子气体来說，这个条件总是满足的——电中性的原子或分子(包括偶極子的原子或分子在内)之間的相互作用力在对粒子的相对取向进行平均以后，在很大的距离下按 $U_{12}\sim\frac{1}{r^6}$ 的規律下降(参看本教程第三卷“量子力学”，§86)。

在多原子气体的情形下，相互作用能具有类似的性质，虽然它已經不可能表示为图 10 所示曲綫的形式，因为它是一个多变量的函数。

关于函数 U_{12} 的性质的这些知識，足够用来确定在高溫和低溫两种极限情形下 $B(T)$ 的符号。在高溫 $(kT\gg U_0)$ 下，在 $r>2r_0$ 的整个区域內我們有 $\frac{|U_{12}|}{kT}\ll 1$，因而在 $B(T)$ (71.5) 中的被积式接近于零。因此积分值基本上取决于 $r<2r_0$ 的区域，在这个区域內 $\frac{U_{12}}{kT}$ 是正的而且很大；所以，在这个区域內被积式是正的，因而整个积分也是正的。由此可見，在高溫下 $B(T)$ 是正的。

相反地，在低溫 $(kT\ll U_0)$ 下，在积分中起主要作用的是 $r>2r_0$ 的区域，在这个区域內 $\frac{U_{12}}{kT}$ 现在是負的而且按絕对值讲很大。因此在足够低的溫度下 $B(T)$ 应該是負的，并且 $B(T)$ 对溫度的依賴关系基本上取决于指数因子 $-e^{-\frac{U_0}{kT}}$。

因为 $B(T)$ 在高溫下是正的而在低溫下是負的，所以它应該在某个溫度下通过零值。

最后，我們来考慮在非理想气体中发生的焦耳-湯姆孙过程。在这个过程中溫度的改变决定于微商

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{1}{C_p}\left[\,T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\,\right]$$

(参看(18.2))。对于理想气体来說，自然，这个微商等于 0。对于具有物态方程(71.8)的气体来說，我們得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT}-B\right)=\frac{N}{2C_p}\int\left[e^{-\frac{U_{12}}{kT}}\left(1-\frac{U_{12}}{kT}\right)-1\right]dV. \quad (71.9)$$

类似于对于 $B(T)$ 所作的討論那样，不难证明：在高溫下应該有 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W<0$，也就是說，在焦耳-湯姆孙过程中，气体从較高的压

强过渡到較低的压强时使得气体的溫度升高。而在低溫下，$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W>0$，也就是說气体的溫度随着压强的减小而降低。所以，对于每种气体来說，在一定的溫度下，焦耳-湯姆孙效应应該反号（称为該效应的反轉点）。

习　題

1. 若气体粒子按照 $U_{12}=\frac{\alpha}{r^n}(n>3)$ 的規律相互排斥，試求該气体的 $B(T)$。

解　在(71.5)中把 dV 写成 $dV=4\pi r^2dr$，并对 dr 进行分部积分（积分限从 0 到∞）；然后用 $\alpha r^{-n}=x$ 代入，积分就化为 Γ-函数，因而得到：

$$B(T)=\frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n}\Gamma\left(1-\frac{3}{n}\right).$$

2. 在溫度和化学势的給定值下，假如气体是如此稀薄，以致可以认为是理想气体时，它所具有的压强 P^* 称为气体的揮发度。試求具有热力势(71.7)的气体的揮发度。

解　气体的化学势为（$\mu_{理想}$ 由(42.6)求出）：

$$\mu=\mu_{理想}+BP=kT\ln P+\chi(T)+BP.$$

按照揮发度的定义，令它等于表达式 $kT\ln P^*+\chi(T)$，我們得到（具有与(71.7)式同样的精确度）：

$$P^*=P\left(1+\frac{BP}{kT}\right)=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{2NB}{V}\right)$$

§72. 按密度的冪次的展开式

在上节中所得到的物态方程(71.6)实质上是压强按 $\frac{1}{V}$ 的冪次的展开式中的头两項：

$$P=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{NB(T)}{V}+\frac{N^2C(T)}{V^2}+\cdots\right).\qquad(72.1)$$

展开式的第一項相当于理想气体，也就是說，相当于分子間不存在

相互作用。第二項是在考慮到分子的成对的相互作用时得到的，而产生以后各項的必是三个、四个等多个分子的相互作用[①]。

展开式(72.1)中的系数$B, C, \cdots$称为第二、第三、…維里系数。为了确定这些量，不从計算自由能着手而从計算热力势Ω着手較为方便。我們仍旧考慮单原子气体，并从适用于相同粒子所构成的气体的普遍公式(35.5)出发，就得到：

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}}=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}e^{\frac{\mu N}{kT}}\int e^{-\frac{E_N(p,q)}{kT}}d\Gamma_N. \tag{72.2}$$

我們引入因子$\frac{1}{N!}$后，积分就簡单地遍及N-粒子系統的整个相空間来进行了(参看(31.7))。

在对N求和的依次各項中，能量$E_N(p,q)$具有如下的形式。当$N=0$时，当然$E_0(p,q)\equiv0$。当$N=1$时，它就是一个原子的动能：

$$E_1(p,q)=\frac{p^2}{2m}.$$

当$N=2$时，它由两个原子的动能以及它們的相互作用能叠加而成：

$$E_2(p,q)=\sum_{a=1}^{2}\frac{p_a^2}{2m}+U_{12}.$$

类似地，

$$E_3(p,q)=\sum_{a=1}^{3}\frac{p_a^2}{2m}+U_{123},$$

式中U_{123}是三个原子的相互作用能（一般来讲，它不能归結为$U_{12}+U_{13}+U_{23}$之和），余类推。

---

① 一个分子的“体积”v_0对一个分子在气体中所占的体积$\frac{V}{N}$之比$\frac{Nv_0}{V}$是一个很小的无量綱参量，展开式实际上就是按这个参量来展开的。

把这些表达式代入(72.2)，并引进符号

$$\xi=\frac{e^{\frac{\mu}{kT}}}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}}d^3p=\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{\mu}{kT}}. \tag{72.3}$$

在以后我們将看到:这个表达式不是别的，而就是

$$\xi=\frac{P_{理想}}{kT},$$

式中 $P_{理想}$ 是理想气体在給定的 T 和 V 下的压强。我們得到:

$$\Omega=-kT\ln\left\{1+\xi V+\frac{\xi^2}{2!}\iint e^{-\frac{U_{12}}{kT}}dV_1dV_2+\right.$$
$$\left.+\frac{\xi^3}{3!}\iiint e^{-\frac{U_{123}}{kT}}dV_1dV_2dV_3+\cdots\right\}.$$

$U_{12}, U_{123}, \cdots$ 中的每一个都只是原子間相对距离的函数;因此，引用原子的相对坐标(譬如說，相对于第一个原子的坐标)，我們就可以把这些积分的重数都降低一次，同时都多出一个因子 V:

$$\Omega=-PV=-kT\ln\left\{1+\xi V+\frac{\xi^2V}{2!}\int e^{-\frac{U_{12}}{kT}}dV_2+\right.$$
$$\left.+\frac{\xi^3V}{3!}\iint e^{-\frac{U_{123}}{kT}}dV_2dV_3+\cdots\right\}.$$

最后，把这个表达式按 ξ 的幂次展开;所得到的級数可以表示成形式

$$P=kT\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{n!}\xi^n, \tag{72.4}$$

式中

$$\left.\begin{aligned}&J_1=1,\ J_2=\int\left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}}-1\right)dV_2,\\&J_3=\iint\left(e^{-\frac{U_{123}}{kT}}-e^{-\frac{U_{12}}{kT}}-e^{-\frac{U_{13}}{kT}}-e^{-\frac{U_{23}}{kT}}+2\right)dV_2dV_3\end{aligned}\right\} \tag{72.5}$$

等等。积分 J_n 可以按照下述的很明显的規律来建立:只有在 n 个原子彼此很接近时，也就是在 n 个原子相互碰撞时，J_n 中的被积

式才显著地不等于 0。

把(72.4)式对 μ 进行微分，我們就得到气体中的粒子数，因为

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

注意到：按照定义(72.3)，$\frac{\partial \xi}{\partial \mu} = \frac{\xi}{kT}$，我們得到：

$$N = V\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{(n-1)!}\xi^n. \tag{72.6}$$

(72.4)和(72.6)这两个方程式以参量形式（参量为 ξ）确定了 P, V 和 T 之間的联系，即确定了气体的物态方程。从这两个方程式中消去 ξ，就得到級数形式(72.1)的物态方程，其中的項数可以根据我們的願望来决定[①]。

§73. 范德瓦耳斯公式

在气体中分子間的相互作用是非常微弱的。随着这种相互作用的增加，气体的性质对理想气体性质的偏离也就愈来愈大，最后气体轉变成凝聚体——液体。在液体中分子間的相互作用是很大的，并且这种相互作用的性质(从而以及液体的性质)强烈地依賴于液体的具体类型。由于这种原因，正如以前所指出的，要建立起任何能够定量地描述液体性质的普遍公式是不可能的。

但是，可以找到某种内插公式，定性地描述液体和气体之間的

---

① 在一級近似下，$P = kT\xi$, $N = V\xi$，从而 $P = \frac{NkT}{V} = P_{理想}$。在二級近似下，

$$P = kT\xi\left(1 + \frac{J_2}{2}\xi\right),\quad N = V\xi(1 + J_2\xi);$$

从这两个等式中消去 ξ，(在同样的精确度下)我們得到：

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2kT}{2V^2}J_2,$$

这同(71.6)是一致的。

过渡情形。这个公式在两种极限情形下应該給出正确的結果。对于稀薄气体来讲，这个公式应該过渡到适用于理想气体的公式。随着密度的增加，气体趋近于液体，这时这个公式应該考虑到物质压縮系数的有限性。于是这样的公式也将定性地描述气体在中間区域内的行为。

为了推导这样的公式，我們更詳細地来研究气体在高溫下对理想气体的偏离。像前两节一样，我們首先考虑单原子气体；根据与以前相同的理由，所得到的全部公式也同样适用于多原子气体。

在 § 71 中所描述的气体原子之間相互作用的性质(图 10)，使我們能够确定 $B(T)$ 按溫度倒数冪次的展开式中头几項的形式；同时我們将认为比值 $\frac{U_0}{kT}$ 很小：

$$\frac{U_0}{kT}\ll 1. \tag{73.1}$$

注意到 U_{12} 只是原子間的距离 r 的函数，在 (71.5)的积分中我們可以把 dV 写成 $dV=4\pi r^2dr$。把对 dr 进行积分的区域分成两部分，我們写出：

$$\int\left(1-e^{-\frac{U_{12}}{kT}}\right)dV=4\pi\int_0^{2r_0}\left(1-e^{-\frac{U_{12}}{kT}}\right)r^2dr+4\pi\int_{2r_0}^{\infty}\left(1-e^{-\frac{U_{12}}{kT}}\right)r^2dr.$$

但是当 r 的值在 0 和 $2r_0$ 之間时，势能 U_{12} 一般来讲是非常大的。因此在第一个积分中，$e^{-\frac{U_{12}}{kT}}$ 这个量同 1 比較起来可以忽略不計。于是这个积分变成 $2b$，其中

$$b=\frac{16}{3}\pi r_0^3.$$

如果把 r_0 看成是原子的“半徑”，那末 b 就是它的“体积”的四倍(当然，对于多原子气体来說，常数 b 并不一定等于分子“体积”的四倍)。

在第二个积分中，U_{12}的絕对值在任何地方都不大于U_0（图10）。因此在这个积分中$-\frac{U_{12}}{kT}$总是比1小得多；甚至于当$U_{12}=-U_0$时，也还是有$\frac{U_0}{kT}\ll 1$。因此可以把$e^{-\frac{U_{12}}{kT}}$按$\frac{U_{12}}{kT}$的冪次展开成級数，而只保留展开式的头两项。于是第二个积分就变成等于$\frac{1}{kT}\int_{2r_0}^{\infty}4\pi U_{12}r^2dr$。因为在整个积分区域内$U_{12}$是負的，所以整个积分也是負的；我們把它写成$-\frac{2a}{kT}$的形式，其中$a$是一个正的常数。

因此，我們求得：

$$B(T)=b-\frac{a}{kT}. \tag{73.2}$$

把它代入(71.4)，我們就求出气体自由能的形式为

$$F=F_{理想}+\frac{N^2}{V}(kTb-a). \tag{73.3}$$

再把它代入(71.7)，我們求得热力势为：

$$\Phi=\Phi_{理想}+NP\left(b-\frac{a}{kT}\right). \tag{73.4}$$

所求的内插公式可以从公式(73.3)求得，公式(73.3)本身并不滿足上面所要求的条件，因为它并沒有考虑到气体压縮系数的有限性。我們把$F_{理想}$的表达式(42.4)代入(73.3)。于是我們得到：

$$F=Nf(T)-NkT\ln\frac{e}{N}-NkT\left(\ln V-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V}. \tag{73.5}$$

在推导气体自由能的公式(71.4)时，我們的假設是：气体虽然不够稀薄到可以认为是理想气体，但是毕竟还具有足够大的体积(以致可以忽略掉三个及其以上的分子的碰撞)，也就是說分子間的距离

比分子的綫度一般来讲要大得多。可以說，气体的体积V在任何情形下都比Nb大得多。因此$\frac{Nb}{V}\ll 1$，再利用$\ln(1+x)\cong x$（当$x\ll 1$时），我們求得：

$$\ln(V-Nb)=\ln V+\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)=\ln V-\frac{Nb}{V}.$$

所以，(73.5)可以写成形式

$$F=Nf(T)-NkT\ln\frac{e}{N}(V-Nb)-\frac{N^2a}{V}=$$

$$=F_{\text{理想}}-NkT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V}. \tag{73.6}$$

在这样的形式下，这个公式满足上面所提出的条件，因为当V很大时，它过渡到理想气体的自由能公式，而当V很小时，它显示出气体是不能无限制地压縮的（当$V<Nb$时，对数的宗量变成負的了）。

知道了自由能，就可以确定气体的压强：

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}=\frac{NkT}{V-Nb}-\frac{N^2a}{V^2}$$

或

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NkT. \tag{73.7}$$

这就是我們所求的实际气体物态的內插方程。它称为范德瓦耳斯方程。

当然，范德瓦耳斯公式仅仅是滿足上面所提出的要求的无数个可能的內插公式中的一个，而要从其中选擇一个是沒有任何物理根据的。范德瓦耳斯公式只是最簡单的和最方便的一个而已[①]。

---

① 在具体应用这个公式时，常数a和b的值必須这样来选擇，以使得公式同实驗符合得最好。这时常数b已經絕不能认为是“分子体积”的四倍了，——即使是在单原子气体的情形下。

从(73.6)可以求得气体的熵:

$$S=S_{理想}+Nk\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right), \tag{73.8}$$

然后求得气体的能量 $E=F+TS$:

$$E=E_{理想}-\frac{N^2a}{V}. \tag{73.9}$$

由此可以看出：范德瓦耳斯气体的比热 $C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ 同理想气体的比热是一致的，它只与温度有关，特别是，它可以是常数。而比热 C_p 则很容易证明(参看习题1)不仅依赖于温度，而且还依赖于体积，因而不可能归结为常数。

(73.9)中的第二项相当于气体分子的相互作用能；它自然是负的，因为分子間的力平均来讲是吸力。

习 题

1. 試求由范德瓦耳斯公式所描述的非理想气体的 C_p-C_v。

解 借助于公式(16.10)和范德瓦耳斯方程，我們求得:

$$C_p-C_v=\frac{Nk}{1-\frac{2Na}{kTV^3}(V-Nb)^2}.$$

2. 試求具有常数比热 C_v 的范德瓦耳斯气体的絕热过程的方程式。

解 把 $S_{理想}=Nk\ln V+Nc_v\ln T$(省略掉无关紧要的常数)代入(73.8)，并令 S 等于常数，我們求得关系式

$$(V-Nb)T^{c_v/k}=常数。$$

它与理想气体的相应的方程式的差别在于以 $V-Nb$ 代替了 V。

3. 試求这种气体膨胀到真空中去(从体积 V_1 膨胀到体积 V_2)时温度的改变。

解 当膨胀到真空中去时，气体的能量保持不变。因此从公式(73.9)(其中 $E_{理想}=Nc_vT$)求得:

$$T_2-T_1=\frac{Na}{c_v}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right).$$

§74. 完全电离的气体

在§71—73中用来計算非理想气体热力学量的方法，显然不适用于按庫侖定律相互作用的带电粒子所构成的气体，因为在这种情形下，各公式中所包含的积分是发散的，因此这样的气体需要作特殊的考虑。

我們来研究完全电离的气体。我們用 $z_a e$ 来代表气体粒子的电荷，其中角标 a 用来区别不同种类的离子（e 是元电荷，z_a 是正、负整数）。其次，設 n_{a0} 是气体单位体积内第 a 种离子的数目。当然，气体整体地說是电中性的，即

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \tag{74.1}$$

我們将认为：气体对理想性的偏离程度是很微弱的。为了保证这一点，在任何情形下都必須使得两个离子的平均庫侖相互作用能（$\sim\frac{(ze)^2}{r}$，其中 $r\sim n^{-\frac{1}{3}}$ 是离子間的平均距离）比离子的平均动能（$\sim kT$）小得多。因此，应該有 $(ze)^2 n^{\frac{1}{3}} \ll kT$，或

$$n \ll \left(\frac{kT}{z^2 e^2}\right)^3. \tag{74.2}$$

为了計算这种气体的热力学量，必須从确定由气体粒子的庫侖相互作用所引起的附加能量 $E_{庫侖}$（同理想气体的能量进行比較）着手[①]。从靜电学中大家知道，带电粒子系統的靜电相互作用能可以写成如下的形式：每个电荷与其余所有电荷在該电荷所在点所产生的电势的乘积之和的一半。在这里所考虑的情形下，

① 这里所闡述的方法是德拜和休克耳(1923)* 用来計算强电解质的热力学量的方法。

* 譯者注：P. Debye, Hückel, *Phys. Z.* 24, 185, 334(1923)。

$$E_{库仑} = V\frac{1}{2}\sum_a ez_a n_{a0}\varphi_a, \tag{74.3}$$

式中 φ_a 是从其余电荷作用到第 a 种离子上的电势。我們以下述方式来計算这种电势。

每个离子在其周圍产生某种(平均地来讲是球对称的)不均匀带电的"离子云"。換句話說，如果在气体中选擇某个离子并考虑其余的离子相对于該离子的分布密度，那末这个密度只依賴于离中心的距离 r。我們用 n_a 来代表这个离子云中第 a 种离子的分布密度。每一个第 a 种离子在該給定离子周圍的电場中的势能是 $z_a e\varphi$，其中 φ 是这个电場的电势。因此根据玻耳兹曼公式(38.6)，我們有：

$$n_a = n_{a0}e^{-\frac{z_a e\varphi}{kT}}. \tag{74.4}$$

常系数被令为等于 n_{a0}，因为在离中心很远的地方（在那里 $\varphi\to0$）离子云的密度应該变成气体中的平均离子密度。

在离子云中电势 φ 与其中的电荷密度(等于 $\sum_a ez_a n_a$) 由泊松静电方程联系着：

$$\Delta\varphi = -4\pi e\sum_a z_a n_a. \tag{74.5}$$

在我們所作的关于离子相互作用相对地微弱这一假定下，能量 $ez_a\varphi$ 比 kT 小得多，因而公式(74.4)可以近似地写成形式

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0}ez_a}{kT}\varphi. \tag{74.6}$$

把这个表达式代入方程式(74.5)，并注意到气体整体中性的条件(74.1)，我們得到方程式

$$\Delta\varphi - \kappa^2\varphi = 0, \tag{74.7}$$

式中引入了符号

$$\kappa^2=\frac{4\pi e^2}{kT}\sum_a n_{a0}z_a^2. \tag{74.8}$$

κ 这个量具有长度倒数的量綱。

方程式(74.7)的球对称解为

$$\varphi=\text{常数}\frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

在中心的直接邻近，电場应該变成該电荷(它的大小我們用 $z_b e$ 来代表)的純粹的庫侖場。換句話說，在足够小的 r 下应該有 $\varphi\cong\frac{ez_b}{r}$；由此可以看出：必須令常数$\equiv z_b e$，因此所求的电势分布由下列公式給出：

$$\varphi=ez_b\frac{e^{-\kappa r}}{r}. \tag{74.9}$$

由此也可以看出：在比$\frac{1}{\kappa}$大得多的距离下，电場就变得非常小了。因此該离子所产生的离子云的尺度可以看成是由长度$\frac{1}{\kappa}$(也称为德拜-休克耳半徑)来确定的。当然，在这里所进行的全部計算中都是假定这个“半徑”比离子間的平均距离大得多的(显然，这个条件同条件(74.2)是一致的)。

当 κr 很小时，可以把电势(74.9)展开成級数，我們求得：

$$\varphi=\frac{ez_b}{r}-ez_b\kappa+\cdots.$$

省略掉的各項在 $r=0$ 时变为 0。第一項是該离子本身的庫侖場。而第二項显然是“离子云”中的所有其余离子在該离子所在点所产生的电势；这也就是应該代入公式(74.3)中去的那个量：

$$\varphi_a=-ez_a\kappa.$$

因此，我們得到气体能量的“庫侖部分”的表达式如下：

$$E_{\text{庫侖}}=-\frac{V}{2}\kappa e^2\sum_a n_{a0}z_a^2=-Ve^3\sqrt{\frac{\pi}{kT}}\left(\sum_a n_{a0}z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{74.10}$$

引入气体中各种离子的总数 $N_a=n_{a0}V$，我們有：

$$E_{库仑}=-e^3\sqrt{\frac{\pi}{kTV}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{74.11}$$

由此可見，这个能量反比于气体溫度的平方根和气体体积的平方根。

把热力学关系式 $\frac{E}{T^2}=-\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}$ 进行积分，可以从 $E_{库仑}$ 求出对自由能的相应的增量：

$$F=F_{理想}-\frac{2e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{kTV}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}} \tag{74.12}$$

(积分常数必須令为等于 0，因为当 $T\to\infty$ 时应該有 $F=F_{理想}$)。由此得出压强

$$P=\frac{kT}{V}\sum N_a-\frac{e^3}{3V^{\frac{3}{2}}}\sqrt{\frac{\pi}{kT}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{74.13}$$

热力势 Φ 也可以像在 § 71 中那样从 F 求得(也就是說把 (74.12) 中的第二項考虑为对 $F_{理想}$ 的微小的修正項)：

$$\Phi=\Phi_{理想}-\frac{2e^3}{3kT}\left(\frac{\pi P}{\sum N_a}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{74.14}$$

关于上面所得到的这些公式必須作如下述的解释。虽然这些公式是在相互作用粒子的相对运动是准經典的假設下推导出来的，但是这些公式在(粒子速度足够大时)这种运动已經量子化的情形下也仍然保持有效。其理由是：在 $E_{库仑}$ 中起主要作用的是相距較远的粒子。而相距較远的粒子的相对运动相当于它們的軌道动量矩的值很大，因而总是准經典的。

最后，我們来討論这样的問題：在气体中的电子应該考虑为費密气体的情形下，上面所得到的这些公式应該怎样加以改变。

設 $n_a(\mu_a)$ 是第 a 种粒子的密度作为它們的化学势的函数，这个函数是借助于玻耳茲曼分布或費密分布計算出来的。当有外电場存在时，空間中的密度分布可以通过在这个函数中用 $\mu_{a0}-z_a e\varphi$ 代替 μ_a 来得到，其中 μ_{a0} 是在 $\varphi=0$ 的地方的化学势值。按 φ 的冪次展开，我們得到代替关系式(74.6)的近似等式

$$n_a=n_{a0}-z_a e\varphi\frac{\partial n_{a0}}{\partial\mu_a} \tag{74.15}$$

(对于玻耳茲曼气体，$n_a\propto e^{\frac{\mu_a}{kT}}$，因而(74.15)就变成(74.6))。用这个表达式来重复上面所进行的全部計算，我們就得到常数

$$\kappa^2=4\pi e^2\sum_a z_a^2\frac{\partial n_{a0}}{\partial\mu_a}, \tag{74.16}$$

以及气体粒子間的庫侖相互作用势能的表达式如下：

$$U_{庫侖}=-e^3\sqrt{\frac{\pi}{V}}\Big(\sum_a N_a z_a^3\Big)\Big(\sum_a z_a^2\frac{\partial N_a}{\partial\mu_a}\Big)^{\frac{1}{2}}. \tag{74.17}$$

我們在这里写成 $U_{庫侖}$，而不是像(74.11)中那样写成 $E_{庫侖}$，这是因为在費密分布下，由于考虑了粒子間的相互作用，它們的平均动能也要改变，因此(74.17)所給出的不再是对气体能量的总的附加修正項。

但是，不必預先計算出气体的总能量，可以直接从 $U_{庫侖}$ 計算出所求的气体的自由能。为此应当指出：在所研究的气体的哈密頓函数 $E(p,q)=K(p)+U(q)$ 中，庫侖相互作用势能 $U(q)$ 正比于电荷的平方 e^2。因此把 e^2 看作为一个参量，可以写出：

$$U(q)=e^2\frac{\partial U(q)}{\partial(e^2)}=e^2\frac{\partial E(p,q)}{\partial(e^2)}.$$

把这个等式进行平均，并应用公式(15.11)(以 e^2 作为参量 λ)，我們得到：

$$U_{庫侖}=e^2\Big(\frac{\partial F}{\partial(e^2)}\Big)_{T,V},$$

式中$U_{库仑}$是表达式(74.17)。由此进行簡单的积分后，我們就得到：

$$F=F_{理想}-\frac{2e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{V}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)\left(\sum_a z_a^2\frac{\partial N_a}{\partial \mu_a}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (74.18)$$

在这样的形式下，这个公式可以应用于任何統計法。

应当指出：对于强簡并化的电子气体来讲，微商$\frac{\partial N_a}{\partial \mu_a}$比它在非簡并化气体中的值$\left(\frac{N_a}{kT}\right)$要小得多。因此，特别是，簡并化电子气体的存在在一級近似下根本不会影响德拜-休克耳半徑(74.16)的值。

上面所闡明的德拜-休克耳方法，其优点在于簡单明了。但是另一方面，它的主要缺点在于：不能够推广到把关于濃度的更高級近似也包括进去。因此，我們还要簡短地評述一下另一种由玻戈留玻夫提出的方法(Боголюбов, 1946)*，这种方法虽然比較复杂，但是原則上使我們可以把热力学函数的計算精确到任何程度。

这个方法的出发点是考慮几个原子同时在空間几个給定点的位置之間的所謂相关函数。这些相关函数中最簡单、最基本的是二元相关函数w_{ab}，这个函数正比于在空間給定的两点$\mathbf{r}_a$和$\mathbf{r}_b$同时发現两个粒子(离子)的几率。(离子a和b的种类可以是不同的，也可以是相同的。)由于气体的各向同性和均匀性，这个函数自然只依賴于$r=|\mathbf{r}_b-\mathbf{r}_a|$。我們这样来选擇函数$w_{ab}$中的归一化因子：以使得当$r\to\infty$时$w_{ab}$趋向于1；于是

$$\iint w_{ab}dV_a dV_b=V^2.$$

如果函数w_{ab}已經知道，那末我們所求的能量$E_{库仑}$显然可以

---

* 譯者注：Н. Н. Боголюбов, *Проблемы Динамической Теории в Статистической Физике*(Гостехиздат, 1946)。

用公式

$$E_{庫侖}=\frac{1}{2V^2}\sum_a\sum_b N_a N_b\iint u_{ab}w_{ab}dV_a dV_b \qquad (74.19)$$

进行积分来求出，式中对 a, b 的求和遍及所有种类的离子，而 u_{ab} 是相距为 r 的一对 a, b 离子的庫侖势能。

根据吉布斯分布公式，函数 w_{ab} 由下式給出：

$$w_{ab}=\frac{1}{V^{N-2}}\int\exp\left\{\frac{F-F_{理想}-U}{kT}\right\}dV_1dV_2\cdots dV_{N-2}, \quad (74.20)$$

式中 U 是所有离子的庫侖相互作用能，而积分是相对于除 a, b 两个給定的离子以外所有其余离子的坐标来进行的。要近似地求出这个积分的值，可以应用下述方法。

我們把 (74.20) 式相对于离子 b 的坐标进行微分。这样就得到

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b}=-\frac{w_{ab}}{kT}\frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b}-\frac{1}{kTV}\sum_c N_c\int\frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b}w_{abc}dV_c, \qquad (74.21)$$

式中右边最后一項的求和是对所有种类的离子来进行的，而 w_{abc} 是三元相关函数，与(74.20)类似，w_{abc} 由

$$w_{abc}=\frac{1}{V^{N-3}}\int\exp\left\{\frac{F-F_{理想}-U}{kT}\right\}dV_1dV_2\cdots dV_{N-3}$$

所定义。

假設气体足够稀薄，并且只考虑一次项，我們就可以用二元相关函数来表示三元相关函数。真的，如果忽略掉三个离子同时相互接近的可能性，那末我們就可以写出

$$w_{abc}=w_{ab}w_{bc}w_{ac}.$$

在同样的近似程度下，我們可以假設：即使一对一对的粒子也不是很接近的，以致于函数 w_{ab} 与 1 相差不很显著。引入一个微小的量

$$\omega_{ab}=w_{ab}-1, \qquad (74.22)$$

并忽略掉它的高于一次的諸冪，我們就可以写出：

$$w_{abc}=\omega_{ab}+\omega_{bc}+\omega_{ac}-1. \tag{74.23}$$

如果我們把此式代入(74.21)右边的积分，結果就只剩下包含 w_{ac} 的項；其它各項由于气体的各向同性而恒等于 0。在右边的第一項中，可以假設 $w_{ab}=1$ 就行了。于是

$$\frac{\partial\omega_{ab}}{\partial\mathbf{r}_b}=-\frac{1}{kT}\frac{\partial u_{ab}}{\partial\mathbf{r}_b}-\frac{1}{kTV}\sum_c N_c\int\omega_{ac}\frac{\partial u_{bc}}{\partial\mathbf{r}_b}dV_c.$$

現在我們取这个方程式两边的散度，同时考慮到

$$u_{ab}=\frac{z_a z_b e^2}{r},\quad \mathbf{r}=\mathbf{r}_b-\mathbf{r}_a,$$

并应用熟知的公式

$$\Delta\frac{1}{r}=-4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

把右边进行积分时，由于被积式中有 δ-函数存在，所以很容易积出，因此我們得到下列結果：

$$\Delta\omega_{ab}(\mathbf{r})=\frac{4\pi z_a z_b e^2}{kT}\delta(\mathbf{r})+\frac{4\pi e^2 z_b}{kTV}\sum_c N_c z_c\omega_{ac}(\mathbf{r}).$$

这一組联立方程式的解可以写成形式

$$\omega_{ab}(\mathbf{r})=z_a z_b\omega(\mathbf{r}), \tag{74.24}$$

这种形式的解使得方程組簡化成一个单一的方程式：

$$\Delta\omega(\mathbf{r})=\frac{4\pi e^2}{kT}\delta(\mathbf{r})+\frac{4\pi e^2}{kTV}\sum_c N_c z_c^2\omega(\mathbf{r}). \tag{74.25}$$

这个方程式与德拜-休克耳方法中的方程式(74.7)具有相同的形式。(包含 δ-函数的一項，相当于把在 $r\to0$ 处的边界条件附加到函数 $\varphi(r)$ 上去。)很容易看出：对于能量 $E_{库仑}$，我們得到与前面相同的結果。

在高一級的近似中，計算要繁重得多(到現在为止，还沒有人进行过)。例如，(74.24)这一假設就不够充分了，而必須引入一个

不再能化为二元相关函数的三元相关函数。对于这种情形，所得到的类似于(74.21)的方程式包含四元相关函数(在二級近似下可化为三元相关函数)。

§75. 維里系数的量子力学計算

在§71—73中計算維里系数时，我們是从經典統計学出发的，这在实际上总是正确的。但是，关于在量子情形下来計算这些系数的問題具有方法論的兴趣；实际上它适用于氦在足够低的溫度下的情形。現在我們来指出，考虑到气体粒子成对相互作用的量子化时，怎样来計算第二維里系数(Beth, Uhlenbeck, 1937)*。我們来考虑单原子气体，其原子沒有总的电子动量矩；由于所考虑的是氦的情形，所以为了确定起見，我們还将认为：原子核沒有自旋，因而原子遵循玻色統計。

在我們所感兴趣的近似下，在确定热力势Ω的公式(35.3)中只要保留对n求和的头三項就够了：

$$\Omega=-kT\ln\{1+\sum_n e^{\frac{\mu-E_{1n}}{kT}}+\sum_n e^{\frac{2\mu-E_{2n}}{kT}}\}. \tag{75.1}$$

在这里E_{1n}代表单个原子的能級，而E_{2n}代表两个相互作用的原子所构成的系統的能級。我們的目的只在于計算出热力学量中那些由于原子的直接相互作用而引起的修正項；由于量子力学的交换效应而引起的修正項是在理想气体的情形中就已經有了的，它决定于公式(55.15)，根据这一公式，第二維里系数的“交换”部分等于(在玻色統計的情形下)

$$B_{交换}=-\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{75.2}$$

由此可見，我們的問題归結为計算和式

* 譯者注：E. Beth and G. E. Uhlenbeck, *Physica*, 4, 915(1937)。

$$Z^{(2)}=\sum_n e^{\frac{2\mu-E_{2n}}{kT}},$$

并且从这个和式中还应該减去对于两个不相互作用的原子的情形所得到的表达式。

能級E_{2n}是由两个原子的质心运动的动能$\left(\frac{p^2}{4m}\right.$，其中$\mathbf{p}$是质心运动的动量，$m$是原子的质量$\left.\right)$和它們的相对运动能量叠加而成的。后者我們用$\varepsilon$来代表；这就是在有心力場$U_{12}(r)$($U_{12}$是原子的相互作用势能)中运动的、质量为$\frac{m}{2}$(即两个原子的折合质量)的粒子的能級。质心的运动总是准經典的，用通常的方式对它的坐标和动量进行积分(参看§42)，我們得到：

$$Z^{(2)}=Ve^{\frac{2\mu}{kT}}\left(\frac{mkT}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

如果用$Z_{相互}$来代表和式$Z^{(2)}$中由于粒子的相互作用而引起的那一部分，那末我們就可以把Ω写成形式

$$\Omega=\Omega_{理想}-kTVe^{\frac{2\mu}{kT}}\left(\frac{mkT}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}Z_{相互}.$$

把第二项考虑为对第一项的微小的增量，并用T, V和N来表示它(借助于理想气体的化学势公式(45.5))，我們就得到自由能的表达式

$$F=F_{理想}-kT\frac{8N^2}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}Z_{相互}.$$

对V进行微分，我們就得到压强，并且在維里系数中我們所感兴趣的由于原子相互作用而引起的部分等于

$$B_{相互}(T)=-8\left(\frac{\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}Z_{相互}. \tag{75.3}$$

能級ε的譜由負值的不連續譜(对应于原子的有限的相对运动)和正值的連續譜(无限运动)所組成。前者我們用ε_n来代表；

后者可以写成$\frac{p^2}{m}$的形式，其中 p 是彼此相距很远的原子的相对运动的动量。对不連續譜的求和

$$\sum_n e^{\frac{|\varepsilon_n|}{kT}}$$

整个包含在 $Z_{\text{相互}}$ 内。而对連續譜的积分中必須把对应于不相互作用粒子的自由运动的那一部分分离出来。为此，我們应用以下的方法。

軌道动量矩为 l 而能量$\frac{p^2}{m}$为正的定态波函数在距离 r 很大时具有漸近形式①

$$\psi=\frac{\text{常数}}{r}\sin\left(\frac{p}{\hbar}r-\frac{l\pi}{2}-\delta_l\right),$$

式中相移 $\delta_l=\delta_l(p)$ 依賴于势場 $U_{12}(r)$ 的具体形式。我們形式地假定：距离 r 的变化区域限制在一个很大的但是有限的数值 R 以内。于是动量 p 只能取一系列不連續的值，确定这些值的边界条件是：要求 ψ 当 $r=R$ 时，变成 0：

$$\frac{p}{\hbar}R-\frac{l\pi}{2}+\delta_l=s\pi,$$

式中 s 是整数。但是当 R 很大时，这一系列 p 值非常稠密，因而和式

$$\sum_p e^{-\frac{p^2}{mkT}}$$

可以变换为积分。为此，在給定的 l 下我們把和式乘以

$$ds=\frac{1}{\pi}\left(\frac{R}{\hbar}+\frac{d\delta_l}{dp}\right)dp,$$

并对 dp 进行积分，然后还应該把結果乘以$2l+1$（軌道动量矩不同

---

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§ 33，公式(33.16)。

取向的简并度),并对 l 进行求和:

$$\sum_{p} e^{-\frac{p^2}{mkT}} = \frac{1}{\pi} \sum_{l} (2l+1) \int_0^{\infty} \left(\frac{R}{h} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) e^{-\frac{p^2}{mkT}} dp.$$

对于遵循玻色統計和不具有自旋的粒子来說,波函数的坐标部分应該是对称的;这就意味着:只有偶数的 l 才是許可的,因此对 l 的求和只对所有的偶数来进行。

在自由运动时所有的相移 $\delta_l=0$。因此,和式中 $\delta_l=0$ 时所剩下的那一部分应該抛弃不計,因为它是与原子的相互作用无关的。由此可见,我們得到所求的 $Z_{相互}$ 的表达式如下:

$$Z_{相互} = \sum_{n} e^{\frac{|\varepsilon_n|}{kT}} + \frac{1}{\pi} \sum_{l} \int_0^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-\frac{p^2}{mkT}} dp, \tag{75.4}$$

而維里系数 $B=B_{交换}+B_{相互}$ 等于

$$B(T) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\pi h^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}} + (1+16Z_{相互}). \tag{75.5}$$

大家知道,由相移 δ_l 来确定在势場 $U_{12}(r)$ 中运动的粒子的散射振幅所根据的公式是[①]:

$$f(\theta) = \frac{h}{2ip} \sum_{l} (2l+1)(e^{2i\delta_l}-1) P_l(\cos\theta),$$

式中 P_l 是勒让德多項式,θ 是入射方向和散射方向之間的夹角;在这里所考虑的情形下,求和是对所有偶数的 l 值来进行的。由于这个緣故,用散射振幅来表示(75.4)中的积分是可能的。也就是說,有下列的关系式成立:

$$\sum_{l} (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2h} \frac{d}{dp} \{p[f(0)+f^*(0)]\} +$$

---

① 例如,参看本教程第三卷"量子力学",§105。散射到立体角元 do 中去的有效截面是 $|f(\theta)|^2 do$。

$$+\frac{i}{4\pi\hbar^2}\int p^2\left(f\frac{\partial f^*}{\partial p}-f^*\frac{\partial f}{\partial p}\right)do.$$

只要直接把 $f(\theta)$ 的表达式代入，就很容易驗证它的正确性。上式左边的和式正好是(75.4)中的被积式，以它的右边代入(75.4)，并把其中一項进行分部积分，結果我們得到:

$$Z_{相互}=\sum_n e^{\frac{|\varepsilon_n|}{kT}}+\frac{1}{\pi\hbar mkT}\int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{mkT}}[f(0)+f^*(0)]dp+$$

$$+\frac{i}{(2\pi\hbar)^2}\iint p^2 e^{-\frac{p^2}{mkT}}\left(f\frac{\partial f^*}{\partial p}-f^*\frac{\partial f}{\partial p}\right)dp\,do. \tag{75.6}$$

如果在势場 $U_{12}(r)$ 中具有不連續的能級，那末在足够低的温度下 $B(T)$ 对温度的依賴关系基本上决定于对不連續能級求和的和式，这和式随着温度的降低而按指数規律增长。但是，不連續能級也可能根本不存在；于是維里系数将按冪次規律而依賴于温度(如果考虑到当 $p\to 0$ 时散射振幅趋向于一个常数极限，那末很容易证明：在足够低的温度下，B 基本上由 $B_{交換}$ 这一項所决定)。

应当注意：在弱相互作用的情形下，粒子間的碰撞可以用玻恩近似来描述，这时散射振幅很小，(75.6)式中的第三項既然是这个振幅的二次項，可以忽略不計。在弱相互作用的情形下，沒有束縛态，因而(75.6)式中的第一項不出现。玻恩近似中的散射振幅 $f(0)$ 正比于积分 $\int U_{12}(r)r^2dr$，应用这个振幅的熟知的表达式，很容易看出：F 的表达式同(32.3)式(沒有二次項的)完全一致，这正是在这种情形下理所应当的。

习　題

在准經典的情形下，試求单原子气体的維里系数 $B(T)$ 中的量子修正項(数量級为 $\hbar^2$)。

解　对經典自由能的修正由公式(33.15)給出。考虑到在这里所考虑的

情形下只有原子的成对的相互作用存在，并且 U_{12} 只是原子間的距离的函数，我們就求得：

$$B_{量子}=\frac{\pi\hbar^2}{6m(kT)^3}\int_0^\infty\left(\frac{dU_{12}}{dr}\right)^2 e^{-\frac{U_{12}}{kT}} r^2\,dr.$$

这个表达式就是对公式(71.5)所給出的平常的經典值的修正項。应当指出：$B_{量子}>0$。

§76. 簡并化"近理想"气体

現在我們来討論"近理想"的强簡并化气体(与前一节所討論的弱簡并化气体不同)的热力学性质。这个問題沒有直接的物理意义，因为自然界中存在的实际气体在絕对零度附近的溫度已經凝固了。虽然如此，但是由于这个問題在理論上有相当兴趣，所以如果考虑一种气体的形式模型，它的粒子間以一种避免凝聚的方式发生相互作用，那末仍然是有价值的。

气体之成为"近理想"的，其条件为：分子的"相互作用半徑"a 应当比粒子間的平均距离 $R\sim\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ 小得多。这个条件也可以表述为

$$fa\ll 1, \tag{76.1}$$

式中 $f\sim\frac{p}{\hbar}$ 是粒子的波矢；这是十分明显的，因为在强簡并化气体中，R 是唯一能够用来确定它的粒子的德布洛意波长的特征长度[①]。

我們在这里只考虑粒子成对的碰撞(我們在这一节中用 u 来代表两个粒子的相互作用能，而不用上面所用的 U_{12})。我們的主

① 对于簡并化費密气体来讲，由(56.2)式可以直接看出：費密界限动量

$$p_0\sim\hbar\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

要目的是：应用某种形式的量子力学微扰理論，来計算热力学量按 $\frac{a}{R}$ 的幂次的展开式中的头几項。困难在于：由于 u 在距离很小时增加得很快，所以微扰理論(玻恩近似)对于实际的分子碰撞失去效用。但是这个困难可以用下述方式来克服。

在玻恩近似中，质量为 m 的两个粒子相互碰撞的有效散射截面，是由"散射振幅"

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2}\int ue^{i\mathbf{fr}}\,dV$$

的平方模量 $|a|^2$ 所給出的，$\hbar\mathbf{f}$ 是碰撞过程中的动量轉移[1]。在条件(76.1)下，亦即在"慢"碰撞的情况下，在积分的主要貢献所在的整个范圍内，我們都有 $\mathbf{fr}\ll 1$，因此

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2}u_0, \qquad u_0 = \int u\,dV. \tag{76.2}$$

因为碰撞的性质完全由这个量来决定，所以气体的热力学量也完全由这个量所决定(如果玻恩近似有效的話)。

因此可以应用下述的人为手段：我們形式地把实际的相互作用 u 用另一个量来代替，这个量給出相同的散射振幅，但允許使用微扰理論。只要最后的計算結果只通过散射振幅包含 u，那末这个結果也就与用正确的 u 函数所得到的結果完全相同。

A. 玻色气体。

近理想玻色气体的弱激发态的能譜，可以应用二次量子化的表述由微扰理論計算出来[2]。我們假設气体粒子的自旋为 0.

---

① 在这一节中，我們应用 $a=f(\theta)$；参看本教程第三卷"量子力学"，§110。散射到立体角元 do（在质心坐标系中）中去的有效截面为 $d\sigma=|a|^2do$，但这时还沒有考虑到碰撞粒子的量子力学全等性。考虑了这种全等性以后，散射截面为 $d\sigma=4|a|^2do$；要求出总散射截面，必須遍及半个球(而不是遍及整个球)进行积分。

② Н. Н. Боголюбов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 11, 67, 1947.

設有N个粒子成对地相互作用着，那末这个系統的哈密頓算符在二次量子化的表述下为①

$$\hat{H}=\sum_{\mathbf{p}}\frac{p^2}{2m}\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}}+\frac{1}{2}\sum u_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}^{\mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2'}\hat{A}_{\mathbf{p}_1'}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}_2'}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}_2}\hat{A}_{\mathbf{p}_1}. \tag{76.3}$$

在这里，$\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}$和$\hat{A}_{\mathbf{p}}$是一个动量为$\mathbf{p}$的自由粒子的“产生”算符和“湮灭”算符，也就是説，它們所表征的粒子处于由波函数（在体积V内）

$$\psi_{\mathbf{p}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}$$

所描述的状态。

(76.3)中的第一項相当于粒子的动能，而第二項相当于粒子的势能。在第二項中，求和是遍及粒子对的所有动量值来进行的，但是这些动量值必須符合在碰撞过程中动量守恒的条件：

$$\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2'.$$

只有在这个条件下，矩陣元

$$u_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}^{\mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2'}=\frac{1}{V^2}\iint\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_1')\mathbf{r}_1+\right.$$
$$\left.+\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_2')\mathbf{r}_2\right\}u(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)dV_1dV_2$$

才具有不等于零的值：

$$u_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}^{\mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2'}=\frac{1}{V}\int e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}u(\mathbf{r})dV, \tag{76.4}$$

式中$\mathbf{p}=\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_2'=-(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_1')$是一个粒子的动量在碰撞过程中的改变。因为我們假定粒子的动量很小（根据(76.1)），所以可以把和式中所有主要項的矩陣元用它們在$\mathbf{p}=0$时的值去代替。于是我們有：

① 參看本教程第三卷“量子力学”，§62。

$$\hat{H}=\sum_{\mathbf{p}}\frac{p^2}{2m}\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}+\frac{1}{2V}u_0\sum\hat{A}^+_{\mathbf{p}_1'}\hat{A}^+_{\mathbf{p}_2'}\hat{A}_{\mathbf{p}_2}\hat{A}_{\mathbf{p}_1}. \qquad (76.5)$$

把微扰理論应用于哈密頓算符 (76.5) 是从下述的考慮出发的。在理想玻色气体的基态，所有的粒子都处于零能态：$n_0=N$，$n_{\mathbf{p}}=0(\mathbf{p}\neq 0)$。因此在近理想气体的弱激发态（以及基态）中的占据数 $n_{\mathbf{p}}$ 虽不等于 0，但是比 n_0 小得多。$\hat{A}^+_0\hat{A}_0=n_0\cong N$ 这个量比 1 大得多，这一事实意味着：关系式

$$\hat{A}_0\hat{A}^+_0-\hat{A}^+_0\hat{A}_0=1$$

比 $\hat{A}^+_0$，$\hat{A}_0$ 本身小得多。因此我們可以把 $\hat{A}^+_0$，$\hat{A}_0$ 考慮为通常的数目（等于$\sqrt{n_0}$），而忽略掉它們的不可对易性。

微扰理論的应用，在于把(76.5)中的四重求和按小量 $\hat{A}_{\mathbf{p}}$，$\hat{A}^+_{\mathbf{p}}$ $(\mathbf{p}\neq 0)$的冪次展开。展开式中的零次項为

$$\hat{A}^+_0\hat{A}^+_0\hat{A}_0\hat{A}_0=\hat{A}^4_0. \qquad (76.6)$$

一次項不存在，因为这些項不能把动量守恒考慮进去。二次項是

$$A^2_0\sum_{\mathbf{p}\neq 0}(\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{-\mathbf{p}}+\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}^+_{-\mathbf{p}}+4\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}). \qquad (76.7)$$

精确到第二級，我們可以把(76.7)中的 $A^2_0=n_0$ 用粒子总数 N 去代替。但是在(76.6)那一項中，則必須用更精确的关系式

$$A^2_0+\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}=N.$$

結果，(76.6)和(76.7)两項之和等于

$$N^2+N\sum_{\mathbf{p}\neq 0}(\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{-\mathbf{p}}+\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}^+_{-\mathbf{p}}+2\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}),$$

以此式代入(76.5)，我們就得到哈密頓算符的表达式如下：

$$\hat{H}=\frac{N^2}{2V}u_0+\frac{N}{2V}u_0\sum_{\mathbf{p}\neq 0}(\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{-\mathbf{p}}+\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}^+_{-\mathbf{p}}+2\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}})+$$

$$+\sum_{\mathbf{p}}\frac{p^2}{2m}\hat{A}^+_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}. \qquad (76.8)$$

积分 u_0 要用一个实际的物理量——散射振幅——来表示。在(76.8)的二次项(这些项是用来确定能譜所唯一必需的項)中，我們可以直接应用(76.2)。但是要把这个公式用于一次項(对于計算基态能量来說，这一項是主要的)則不够精确。

(76.2)式相当于微扰理論的一級近似。如果說，在一級近似下，系統在恒定微扰 $\hat{V}$ 的影响下的某一量子跃迁的几率决定于矩陣元 V_0^0，那末在二級近似下，就应当把 V_0^0 换成

$$V_0^0+\sum_n{}' \frac{V_n^0 V_0^n}{E_0-E_n}$$

(求和是对未受微扰的系統的所有量子态来进行的[1])；只要注意到这一点，我們就可以得到一个比(76.2)更为精确的关系式。在现在的情况下，我們所涉及的是在两个粒子所构成的系統中的碰撞过程，因而起着 V_0^0 的作用的是

$$u_{00}^{00}=\frac{1}{V}\int u dV.$$

再应用其它的矩陣元(76.4)，我們就求出：当由一級近似过渡到二級近似时，应当把 u_0 换成

$$u_0+\frac{1}{V}\sum_{p\neq 0}\frac{\left|\int e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}\,u dV\right|^2}{-\frac{p^2}{m}},$$

并把所有的积分用 u_0 去代替(像在(76.5)式中那样)[2]，就得到：

$$u_0\left(1-\frac{u_0}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{m}{p^2}\right).$$

---

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§48。

② 这样替代的結果，是得到一个发散的(当 $\mathbf{p}$ 很大时)和式。这个事实对我們现在的目的沒有影响，因为在随后代入哈密頓算符中以后，所得到的表达式仍旧是收敛的，大的 $\mathbf{p}$ 对它沒有貢献。

因此代替(76.2)式我們得到:

$$a=\frac{m}{4\pi\hbar^2}u_0\left(1-\frac{u_0}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{m}{p^2}\right), \tag{76.9}$$

在同样的近似下,

$$u_0=\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\left(1+\frac{4\pi\hbar^2a}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{1}{p_2}\right).$$

把这个式子代入(76.8),我們就求出最后的哈密頓算符:

$$\hat{H}=\frac{2\pi\hbar^2}{m}a\frac{N^2}{V}\left(1-\frac{4\pi\hbar^2a}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{1}{p^2}\right)+$$

$$+\frac{2\pi\hbar^2}{m}a\frac{N}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}(\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{-\mathbf{p}}+\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{-\mathbf{p}}^{+}+2\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}})+\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{p^2}{2m}\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}}. \tag{76.10}$$

为了計算能級,必須把哈密頓算符对角化。这可以根据綫性变換

$$\hat{A}_{\mathbf{p}}=\frac{\hat{B}_{\mathbf{p}}+L_{\mathbf{p}}\hat{B}_{-\mathbf{p}}^{+}}{\sqrt{1-L_{\mathbf{p}}^2}},\qquad \hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}=\frac{\hat{B}_{\mathbf{p}}^{+}+L_{\mathbf{p}}\hat{B}_{-\mathbf{p}}}{\sqrt{1-L_{\mathbf{p}}^2}} \tag{76.11}$$

引入两个新算符 $\hat{B}_{\mathbf{p}}$, $\hat{B}_{\mathbf{p}}^{+}$ 来实現, L 被定义为

$$L_{\mathbf{p}}=\frac{mV}{4\pi a\hbar^2N}\left\{\varepsilon(\mathbf{p})-\frac{p^2}{2m}-\frac{4\pi a\hbar^2}{m}\frac{N}{V}\right\}, \tag{76.12}$$

$\varepsilon(\mathbf{p})$代表

$$\varepsilon(\mathbf{p})=\sqrt{\frac{4\pi a\hbar^2}{m}\frac{N}{V}\frac{p^2}{m}+\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2}. \tag{76.13}$$

把(76.11)代入(76.10),就很容易证实哈密頓算符的对角化,其結果是使得

$$\hat{H}=E_0+\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\varepsilon(\mathbf{p})\hat{B}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{B}_{\mathbf{p}}, \tag{76.14}$$

式中

$$E_0=\frac{N^2}{2V}\frac{4\pi\hbar^2a}{m}+\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\left\{\varepsilon(\mathbf{p})-\frac{p^2}{2m}-\frac{N}{V}\frac{4\pi\hbar^2a}{m}+\right.$$

$$\left.+\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right)^2\frac{m}{p^2}\right\}. \tag{76.15}$$

由对易定则

$$\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}'}-\hat{A}_{\mathbf{p}'}\hat{A}_{\mathbf{p}}=0,\quad \hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}^+_{\mathbf{p}'}-\hat{A}^+_{\mathbf{p}'}\hat{A}_{\mathbf{p}}=\delta_{\mathbf{pp}'},$$

很容易看出，算符$\hat{B}_{\mathbf{p}}$, $\hat{B}^+_{\mathbf{p}}$也服从同样的定則。因此，我們可以推断：$\hat{B}^+_{\mathbf{p}}$和$\hat{B}_{\mathbf{p}}$是能量为$\varepsilon(\mathbf{p})$的似粒子（元激发）的“产生”算符和“湮灭”算符，它們服从玻色統計。

$$\hat{B}^+_{\mathbf{p}}\hat{B}_{\mathbf{p}}=N_{\mathbf{p}}$$

这个量代表动量为$\mathbf{p}$的似粒子数，而(76.13)所給出的是它們的能量对动量的依賴关系。这样，我們就完全确定了气体的弱激发态的能譜；它自然地屬于玻色型能譜（§66）。

至于E_0，它是气体的基态能量。把对不連續的$\mathbf{p}$值进行求和（在体积V内）变成对$\frac{Vd^3p}{(2\pi\hbar)^3}$进行积分，然后进行計算，我們就得到下列表达式：

$$E_0=\frac{2\pi\hbar^2a}{m}\frac{N^2}{V}\left[1+\frac{128}{15\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{a^3N}{V}}\right] \tag{76.16}$$

（李政道、楊振宁，1957）*。这个式子代表按$\sqrt{\frac{a^3N}{V}}$的冪次展开的头两項。但是，上述方法不能用来計算其次的一項。这一項应包含V^{-2}，但是这种数量級的量不仅依賴于双重碰撞，而且还依賴于三重碰撞，因此不能只用散射振幅a来表示。

当动量值很大时，元激发的能量(76.13)趋向于$\varepsilon\simeq\frac{p^2}{2m}$，即趋向于气体的单个粒子的动能。

---

* 譯者注：T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.*, **105**, 1119(1957)。

对于很小的动量值，我們有:

$$\varepsilon \cong p\sqrt{\frac{4\pi a h^2 N}{m^2 V}}.$$

很容易看出：p 的系数与气体中的声速 u 恒等，因此这个結果与§66 中的普遍論断一致。在絕对零度下，自由能与能量 E 一致；对于后者取它的主要項，我們就求出压强

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{2\pi h^2 a}{m}\frac{N^2}{V^2};$$

声速为 $u=\sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}}$，其中 $\rho=\frac{mV}{N}$是气体的密度。

应当注意：在我們所考慮的气体模型中，散射振幅 a 必須是正的(粒子間的排斥)。这从上面所推导出来的公式就可以看出：假如 $a<0$，公式中就会包含虛数項。条件 $a>0$ 的意义在于：它是这里所考慮的玻色气体模型热动稳定的必要条件(即不等式$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0$ 应当满足)。

元激发的統計分布 $\bar{N}_{\mathbf{p}}$直截由(化学势等于0的)玻色函数給出:

$$\bar{N}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}.$$

至于气体粒子本身的分布，則不难按照

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \overline{\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}}}$$

計算出来。把(76.11)代入，

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{\overline{(\hat{B}_{\mathbf{p}}^{+}+L_{\mathbf{p}}\hat{B}_{-\mathbf{p}})(\hat{B}_{\mathbf{p}}+L_{\mathbf{p}}\hat{B}_{-\mathbf{p}}^{+})}}{1-L_{\mathbf{p}}^2},$$

并考慮到 $\hat{B}_{-\mathbf{p}}\hat{B}_{\mathbf{p}}$ 和 $\hat{B}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{B}_{-\mathbf{p}}^{+}$ 中不存在对角綫矩陣元，我們得到:

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{\bar{N}_{\mathbf{p}}+L_{\mathbf{p}}^2(\bar{N}_{\mathbf{p}}+1)}{1-L_{\mathbf{p}}^2}. \tag{76.17}$$

自然，这个式子只对 $\mathbf{p}\neq 0$ 有效。零能态中的粒子数等于

$$\bar{n}_0=1-\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\bar{n}_{\mathbf{p}}=1-\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int\bar{n}_{\mathbf{p}}d^3p. \qquad (76.18)$$

例如，在絕对零度下，对于 $\mathbf{p}\neq 0$ 的状态，$N_{\mathbf{p}}=0$，因而借助于(76.12)，我們由(76.17)得到如下的分布函数：

$$\bar{n}_{\mathbf{p}}=\left(\frac{N}{V}\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right)^2\frac{1}{2\varepsilon(\mathbf{p})\left\{\varepsilon(\mathbf{p})+\frac{p^2}{2m}+\frac{N}{V}\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right\}}. \qquad (76.19)$$

在非理想玻色气体中，即使在絕对零度下，自然也存在着能量不等于0的粒子。

B. 費密气体。

現在我們来討論近理想的簡并化費密气体，并且为了簡单起見，假定粒子的自旋(必須为半整数)是$\frac{1}{2}$。

自旋不等于零的自由粒子的状态，除了决定于它的动量 $\mathbf{p}$ 以外，还决定于它的自旋 z-分量 σ 的值。相应地，对于二次量子化算符，我們应用双重角标，并且代替(76.3)，我們写成：

$$\hat{H}=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\frac{p^2}{2m}\hat{A}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{A}_{\mathbf{p}\sigma}+$$
$$+\frac{1}{2}\sum u^{\mathbf{p}_1'\sigma_1',\mathbf{p}_2'\sigma_2'}_{\mathbf{p}_1\sigma_1,\mathbf{p}_2\sigma_2}\hat{A}^+_{\mathbf{p}_1'\sigma_1'}\hat{A}^+_{\mathbf{p}_2'\sigma_2'}\hat{A}_{\mathbf{p}_2\sigma_2}\hat{A}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}. \qquad (76.20)$$

像在(76.3)的情形一样，我們把第二項中所有的矩陣元用它們在动量值等于0时的值

$$u^{0\sigma_1',0\sigma_2'}_{0\sigma_1,0\sigma_2}$$

去代替。应当注意：由于在費密統計中算符 $\hat{A}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}$, $\hat{A}_{\mathbf{p}_2\sigma_2}$ 的反对易性，它們的乘积相对于它們的角标的置換是反对称的；对于乘积 $\hat{A}^+_{\mathbf{p}_1'\sigma_1'}\hat{A}^+_{\mathbf{p}_2'\sigma_2'}$，情况相同。結果，在(76.20)的第二个和式中，凡是具有恒等角注 σ_1,σ_2 或 σ_1',σ_2' 的項都消失掉。在物理上，这意味着：在慢碰撞的极端情况下，只有自旋相反的粒子才彼此发生相互

作用。

我們引入符号①

$$\frac{u_0}{V}=u_{0+,0-}^{0+,0-}-u_{0-,0+}^{0+,0-} \tag{76.21}$$

$\left(在这里和以后，角标+和-分别代表\ \sigma=+\frac{1}{2}和\ \sigma=-\frac{1}{2}\right)$，于是得到哈密頓算符的最后形式

$$\hat{H}=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\frac{p^2}{2m}\hat{A}_{\mathbf{p}\sigma}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}\sigma}+\frac{u_0}{V}\sum\hat{A}_{\mathbf{p}_1'+}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}_2'-}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}_2-}\hat{A}_{\mathbf{p}_1+}, \tag{76.22}$$

式中第二項中的和式遍及所有服从守恒定律

$$\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2'$$

的动量。

我們将用通常量子力学微扰理論的方法来計算这个哈密頓算符的本征值，(76.22)中的第二項(粒子的相互作用能)被认为比第一項(动能)小得多。后者已經是对角化的，因而它的本征值是：

$$E^{(0)}=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\frac{p^2}{2m}n_{p\sigma}. \tag{76.23}$$

一級修正項由相互作用能的对角綫矩陣元所給出：

$$E^{(1)}=\frac{u_0}{V}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}n_{p_1+}n_{p_2-}. \tag{76.24}$$

为了計算二級修正項，我們应用微扰理論的通常公式

$$E_n^{(2)}=\sum_m{}'\frac{|V_{nm}|^2}{E_n-E_m},$$

其中角标 n，m 标記整个系統的未受微扰状态。通过簡单的計算，

① 如果粒子的相互作用能不依賴于自旋变量，那末(76.21)中的第二項等于0(在碰撞过程中，每个粒子的自旋保持不变)。

我們得到①

$$\frac{2}{V^2}u_0^2\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1'}\frac{n_{\mathbf{p}_1+}n_{\mathbf{p}_2-}(1-n_{\mathbf{p}_1'+})(1-n_{\mathbf{p}_2'-})}{(p_1^2+p_2^2-p_1'^2-p_2'^2)/2m}. \tag{76.25}$$

这个式子的結构是很容易理解的: $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \longrightarrow \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$的跃迁的矩陣元的平方正比于状态 $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ 的占据数和状态 $\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$ 中的"空位"数。

但是,(76.25)式本身并沒有把能量的二級項概括无遺。在把 u_0 用散射振幅表示以后, 由(76.24)还引起一个同数量級的貢献。用推导(76.9)式的同样方式,我們現在得到②

$$a=\frac{mu_0}{4\pi\hbar^2}\left[1+\frac{2u_0}{V}\sum_{\mathbf{p}_1'}\frac{1}{(p_1^2+p_2^2-p_1'^2-p_2'^2)/2m}\right].$$

把这个式子对 u_0 解出,并代入(76.24),那末除了一級項

$$E^{(1)}=\frac{4\pi\hbar^2a}{mV}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}n_{\mathbf{p}_1+}n_{\mathbf{p}_2-} \tag{76.26}$$

以外,我們还得到二級項;加到(76.25)上去以后,整个二級項为

$$E^{(2)}=\frac{2}{V^2}\left(\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right)^2\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1'}\left\{\frac{n_{\mathbf{p}_1+}n_{\mathbf{p}_2-}[(1-n_{\mathbf{p}_1'+})(1-n_{\mathbf{p}_2'-})-1]}{(p_1^2+p_2^2-p_1'^2-p_2'^2)/2m}\right\}.$$

分子为四个 n 相乘的那一項变成 0, 这是因为: 它的分子相对于 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ 同 $\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$ 的交換是对称的,而分母相对于这种交換是反对称的,因此在对这些变量进行对称的求和以后,我們所得到的結果为 0。于是

---

① 和式(76.25)本身是发散的。这个事实是由于在(76.22)中用一个常数值去代替所有矩陣元的緣故, 但是这个事实对于以后的計算并不重要(参看第304頁的底注②)。

② a 这个量的意义是与能量无关的慢碰撞散射振幅。另一方面,这个公式表观地依賴于 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$。虽然如此, 但是实际上这种依賴性只限于振幅的虛数部分, 因此可以不必理会,因为我們已經預先知道: 我們計算的最后結果将是实数。

$$E^{(2)}=-\frac{2}{V^2}\left(\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right)^2\sum_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1'}\frac{n_{\mathbf{p}_1+}n_{\mathbf{p}_2-}(n_{\mathbf{p}_1'+}+n_{\mathbf{p}_2'-})}{(p_1^2+p_2^2-p_1'^2-p_2'^2)/2m}.\quad(76.27)$$

借助于我們所得到的这些公式，首先我們可以計算出气体的基态能量。为此，在"费密球"內部，我們必須令 $n_{\mathbf{p}\sigma}=1$，而在"费密球"外部，令 $n_{\mathbf{p}\sigma}=0$①。注意到：

$$\sum_{\mathbf{p}}n_{+}=\sum_{\mathbf{p}}n_{-}=\frac{N}{2},$$

我們从(76.26)得到一級修正項

$$E_0^{(1)}=\frac{\pi a\hbar^2}{m}\frac{N^2}{V}.$$

在(76.27)中，求和是对服从 $\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2'$ 的条件的四个动量来进行的，我們把它換成对

$$\frac{V^3}{(2\pi\hbar)^9}\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_1'-\mathbf{p}_2')d^3p_1d^3p_2d^3p_1'd^3p_2'$$

的积分。于是

$$E_0^{(2)}=-\frac{8mV}{(2\pi\hbar)^9}\left(\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right)^2\iiiint\frac{\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_1'-\mathbf{p}_2')}{p_1^2+p_2^2-p_1'^2-p_2'^2}d^3p_1d^3p_2d^3p_1'd^3p_2',$$

积分所遍及的区域为

$$p_1\leqslant p_0,\quad p_2\leqslant p_0,\quad p_1'\leqslant p_0,$$

$p_0=\hbar\left(\frac{3\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$是費密球的界限动量。在进行一些計算后，就得到基态能量的最后表达式如下②：

① 应当注意：虽然在开始的哈密頓算符中，$\hat{A}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{A}_{\mathbf{p}\sigma}$这些量是实际粒子状态的占据数，但是在借助于微扰理論把它对角化以后，我們所涉及的就已經是似粒子的分布函数了，它的零級近似值就是正文中所給出的那两种值。

② 实际上，較为簡单的計算是按照另一种順序来进行，即从显示地計算 f 函数开始（詳下）。

$$E_0=\frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}N+$$

$$+\frac{\pi a\hbar^2}{m}\frac{N}{V}N\left[1+\frac{6}{35}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}a\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}(11-2\ln 2)\right] \tag{76.28}$$

(黃克逊、楊振宁，1957)*。

根据§68的普遍陈述，元激发的能譜(即函数 $\varepsilon(\mathbf{p})$)以及在費密型能譜理論中起主要作用的函数 $f(\mathbf{p},\hat{\mathbf{s}};\ \mathbf{p}',\hat{\mathbf{s}}')$，都决定于总能量相对于分布函数的一阶变分和二阶变分。如果把 E 写成分立和式的形式，那末根据定义，我們有：

$$\delta E=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\varepsilon(\mathbf{p},\sigma)\delta n_{\mathbf{p}\sigma}+\frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{p}\sigma,\mathbf{p}\sigma'}f(\mathbf{p},\sigma;\mathbf{p}',\sigma')\delta n_{\mathbf{p}\sigma}\delta n_{\mathbf{p}'\sigma'}$$

(在进行微分以后，在費密球內部，$n_{\mathbf{p}\sigma}$ 被令为等于1，在費密球外部，被令为等于0)。

但是沒有必要这样来計算元激发的能量，因为不管怎样，函数 $\varepsilon(\mathbf{p})$ 只在 $p=p_0$ 的附近才有意义(参看§68)，在这个区域內，$\varepsilon(\mathbf{p})$ 只由一个参量 m^* 来决定，而 m^* 可以用較为簡單的方式来計算(詳下)。

为了計算 $f(\mathbf{p},\sigma;\mathbf{p}',\sigma')$，我們必須把(76.26)和(76.27)两式中的和式微分两次，然后令 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}'$ 的絕对值等于 p_0(参看§68)。在进行这些簡單的計算以后，再把求和換成积分，我們就得到

$$f\left(\mathbf{p},\ \frac{1}{2};\mathbf{p}',\ -\frac{1}{2}\right)=\frac{4\pi\hbar^2a}{m}-\left(\frac{4\pi\hbar^2a}{m}\right)^2\frac{8m}{(2\pi\hbar)^3}\times$$

$$\times\iint\left\{\frac{\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)}{2p_0^2-p_1^2-p_2^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\frac{\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_2)+\delta(\mathbf{p}'+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}-\mathbf{p}_2)}{p_1^2-p_2^2}\right\}d^3p_1d^3p_2,$$

---

* 譯者注：K. Huang, C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 105, 767(1957).

$$f\left(\mathbf{p},\ \frac{1}{2};\ \mathbf{p}',\ \frac{1}{2}\right)=f\left(\mathbf{p},\ -\frac{1}{2};\ \mathbf{p}',\ -\frac{1}{2}\right)=$$

$$=\left(\frac{4\pi\hbar^2 a}{m}\right)^2\frac{4m}{(2\pi\hbar)^3}\iint\frac{\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_2)+\delta(\mathbf{p}'+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}-\mathbf{p}_2)}{p_1^2-p_2^2}d^3p_1d^3p_2.$$

这两个式子中的积分，由于积分变量为数不多，所以是比較容易积出来的。

最后的結果应当表示成矢量形式，而不論自旋所投影的 z-軸如何选擇。在这样做的时候，应当注意：在我們所考虑的气体模型中，在 $f(\mathbf{p},\hat{\mathbf{s}};\mathbf{p}',\hat{\mathbf{s}}')$ 中依賴于自旋的項只能是交換項，即应当正比于 $\hat{\mathbf{s}}'\hat{\mathbf{s}}'$①。最后的結果是

$$f=\frac{2\pi a\hbar^2}{m}\left[1+2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}a\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\left(2+\frac{\cos\theta}{2\sin\frac{\theta}{2}}\ln\frac{1+\sin\frac{\theta}{2}}{1-\sin\frac{\theta}{2}}\right)\right]-$$

$$-\frac{8\pi a\hbar^2}{m}\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2\left[1+2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}a\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\left(1-\frac{1}{2}\sin\frac{\theta}{2}\ln\frac{1+\sin\frac{\theta}{2}}{1-\sin\frac{\theta}{2}}\right)\right],\quad(76.29)$$

式中 θ 是 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{p}'$ 之間的角度②(Абрикосов, Халатников, 1957)*。

知道了函数 f 以后，就可以由公式(68.10)計算出似粒子的有

---

① 如果两个自旋的这种函数的值 $f\left(\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $f\left(\frac{1}{2};\ -\frac{1}{2}\right)$ 是已知的（当 z-軸的方向固定时），那末就可以把它写成 $a+b\,\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2$，其中

$$a+\frac{b}{4}=f\left(\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\right),\quad a-\frac{b}{4}=f\left(\frac{1}{2};\ -\frac{1}{2}\right).$$

② 函数(76.29)在 $\theta=\pi$ 时以对数形式发散。这个結果是由于在計算中作了近似的緣故；更精确的分析证明：虽然 $\theta=\pi$ 确实是这个函数的一个奇点，但是它在这一点并不趋向于无穷大，而是趋向于 0(当 $a>0$ 时)。(76.29)式在 $\theta=\pi$ 这一点附近之不能适用，对以后的应用并无影响，因为以后的应用中所包含的积分在这一点都是收斂的。

* 譯者注：А. Абрикосов, И. Халатников, *ЖЭТФ*, 33, 1154(1957)。

效质量，結果等于：

$$\frac{m^*}{m}=1+\frac{8}{15}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}(7\ln 2-1)a^2\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{76.30}$$

另一方面，我們可以应用(68.13)来計算气体中的声速；結果得到

$$u^2=\pi\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{h^2}{m^2}+$$
$$+\frac{2\pi a h^2}{m^2}\frac{N}{V}\left[1+\frac{4}{15}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}a\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}(11-2\ln 2)\right]. \tag{76.31}$$

把$\frac{u^2 m}{N}$对 dN 进行积分，由(76.31)我們就得到(絕对零度下的)化学势 μ，再进行一次积分，我們就得到基态能量 $E_0=\int\mu dN$ 的表达式(76.28)。

公式(76.28)代表气体能量按 $a\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$的冪次的展开式中的头几項。原則上，应用类似的(虽然繁重得多的)計算，还可以获得其次的几項。理由是：在費密气体中，三重碰撞只对相当高次的項才有貢献。这是因为，在三个相互碰撞的粒子中，至少有两个具有相同的自旋投影，因而波函数的空間坐标部分相对于这两个粒子必須是反对称的。这就意味着：它們的相对运动的軌道动量矩至少是1(p-态)。相应的波函数包含波矢 f 的一个额外的(当同 s-态的波函数相比較时)冪次[①]；因此，同不服从泡利原理的粒子发生"对正"碰撞的几率比較起来，这种三重碰撞的几率要降低一个 $(fa)^2\sim a^2\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$的因子。結果，三重碰撞对能量的貢献要在以 $\frac{1}{V^2}V^{\frac{2}{3}}$的形式包含体积的項中才会出現。換句話說，在能量展开式

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§33。

中，直到数量級为

$$\frac{ah^2}{m}\frac{N^2}{V}\left[a\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^4$$

的一项包括在內的所有項，都可以只用双重碰撞的特征参量来表示。虽然如此，但是这些特征量不只是包括慢碰撞情况下的 s-散射振幅(如(76.28)中那样)，而且还包括它相对于能量的微商、以及 p-散射的振幅。

最后，关于我們在上面所考虑的非理想費密气体的模型，还需要作如下的解释。初看起来会有这样的印象：我們在上面所得到的那些公式对于正、負散射振幅都是許可的，即对于粒子間的排斥和吸引都是許可的。但是，上面的結果只适用于排斥(正 a)的情形。这是因为：粒子間的吸引会使得在排斥情形下作为基态的那个态不稳定。这种不稳定性表現为一种形成束縛粒子"对"的趋势。結果，在这种气体中就出現玻色型的能譜，而气体变成超流体[①]。

① 参看原始文献：L. N. Cooper, *Phys. Rev.*, **104**, 1189(1956), J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 106, 162(1957)；以及参看 Н. Н. Боголюбов, *ЖЭТФ*, 34, 58, 1958。

第八章　相平衡

§77. 相平衡条件

均匀物体的(平衡)状态是由給定任意两个热力学量(例如体积V和能量E)来确定的。但是却沒有任何理由认为:对于任何一对給定的V和E值来讲，对应于热平衡状态的都正好是物体的均匀状态。可能发生这样的情况:在給定的体积和能量下,物体在热平衡状态并不是均匀的，而是分离成处于不同状态而相互接触的两个均匀部分。

一种物质的这种相互接触而能够彼此处于平衡、同时存在的不同状态,称为这种物质的不同的相。

我們来写出两个相彼此平衡的条件。首先，像任何处于平衡状态的物体一样,这两个相的溫度T_1和T_2必須相等:

$$T_1=T_2.$$

其次,两个相中的压强相等的条件也必須滿足:

$$P_1=P_2,$$

因为在两个相接触的表面上，两个相彼此作用的力必須相等而相反。

最后,两个相的化学势相等的条件必須滿足:

$$\mu_1=\mu_2,$$

对于两相平衡的这个条件的推导，完全像在§25中对于一个物体的任何两个相互接触的部分的情形所进行的推导一样。如果把化学势表示为压强和溫度的函数，而用T和P代表两个相的彼此相等的溫度和压强,那末我們就得到方程式

$$\mu_1(P,T)=\mu_2(P,T), \tag{77.1}$$

于是处于平衡状态的两个相的压强和温度可以把其中的一个量表为另一个量的函数。因此两个相不能在任意的压强和温度下处于相互平衡的状态；与此相反，給定了这两个量中的一个量，就完全确定了另一个量。

如果用坐标軸来代表压强和温度，那末可能发生相平衡的点都在一条曲綫（相平衡曲綫）上。同时，在这条曲綫两側的点則都表示物体的均匀状态。当物体的状态沿着一条与相平衡曲綫相交的綫变化时，在与相平衡曲綫的交点上，发生两相的分离，然后物体轉变成另一个相。必須注意：当物体的状态緩慢地变化时，有时候即使在已經应当开始分离成两个相（假如完全平衡的話）的情况下，物体仍旧可能保持在均匀的状态。但是这样的状态是亚稳定的，例如，只要把处于这种状态的物体同另一个相接触，就足以使得很快地发生两相的分离和轉变成另一个相。过冷的蒸气和过热的液体就是这种例子。

如果用以温度和体积（屬于一定量物质的）为坐标軸的图来描繪相平衡，那末同时具有两个相的状态将占滿平面的一整个区域，而不只是一条曲綫；这种与 P, T 图不同之处是由于：体积 V 与压强相反，在两个相中是不相同的。結果得到如图 11 所示的类型的图。在阴影区域两側的区域 I 和 II 中的点相当于均匀的第一相和第二相。至于阴影区域，則表示两个相彼此处于平衡的状态：在任意一点 a，处于平衡的两个相 I 和 II 所具有的比体积，由位于通过点 a 的水平直綫上的点 1 和点 2 的横坐标来确定。由物质的数量的守恒很容易直接得出結論：相 I 和相 II 的量反比于綫段

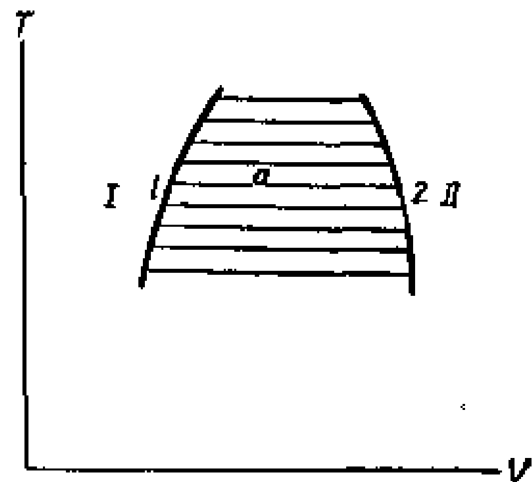


图 11

$a1$ 和 $a2$ 的长度(所謂"杠杆定則")。

类似于两相平衡的条件，同一种物质的三相的平衡是由下列各等式来确定的：

$$P_1=P_2=P_3, \quad T_1=T_2=T_3, \quad \mu_1=\mu_2=\mu_3. \tag{77.2}$$

如果用 P 和 T 来重新表示三个相的压强和温度的共同值，那末我們就得到条件

$$\mu_1(P,T)=\mu_2(P,T)=\mu_3(P,T). \tag{77.2a}$$

这是两个具有两个未知数 P 和 T 的方程式；它們的解是一对确定的 P 和 T 值。三个相同时存在的状态(所謂三相点)在 P,T 图上由孤立的点来表示，这种点是三相中每两相的平衡曲綫的交点(見图 12，图中区域 I, II, III 是三个均匀相的区域)。同一种物质要出現比三相更多的相的平衡显然是不可能的。

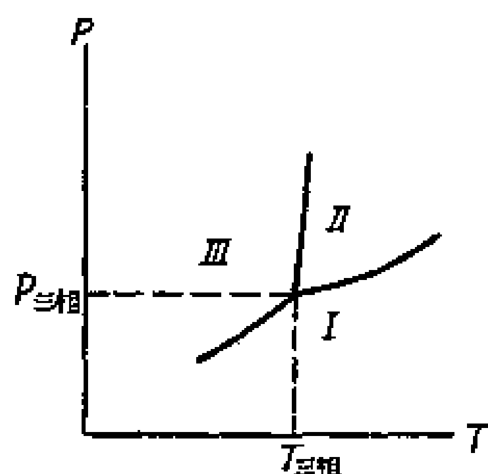


图 12

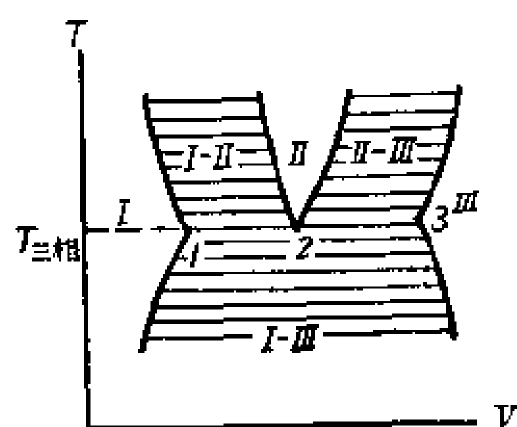


图 13

在 T,V 图上，三相点的邻区具有如图 13 所示的形式，其中阴影区域是每两个相成对地平衡的区域；在三相点(在温度 $T_{三相}$ 下)处于平衡状态的三个相的比体积由点 1, 2, 3 的横坐标所确定。

从一个相轉变到另一个相，伴随着放出或吸收一定量的热量(所謂相变潜热，或簡称相变热)。按照相平衡条件，这样的相变是在恒压和恒温下进行的。但是在恒压下进行的过程中，被物体所吸收的热量，等于它的焓的改变。因此每个分子的相变潜热 q 是

$$q = w_2 - w_1, \tag{77.3}$$

式中 w_1 和 w_2 是两相的每个分子的焓。

因为(对于由一种物质构成的物体来讲) μ 是属于一个分子的热力势，所以可以写成

$$\mu = \varepsilon - Ts + Pv$$

(ε, s, v 是分子的能量、熵和体积)。因此条件 $\mu_1 = \mu_2$ 給出：

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

其中 T 和 P 是两个相的溫度和压强，由此

$$q = T(s_2 - s_1). \tag{77.4}$$

因此，相变潛热等于两相的熵之差乘以相变发生时的溫度。如果从第一相轉变到第二相时吸收热（在逆相变时放出热)，那末热量 q 是正的。反之，如果在这个相变时放出热，那末 q 就是負的。必須注意：(77.4) 也可以直接从 $q = \int T ds$ 得出，式中，溫度 T 是恒定的(这个公式之所以在这里适用，是因为相变是可逆地进行的——在相变的时間內，两个相保持相互平衡)。

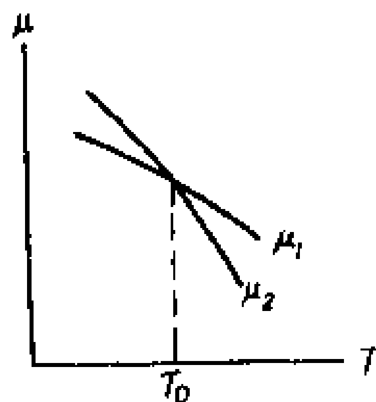


图 14

設在图 14 中的两条曲綫表示两相的化学势对溫度的依賴关系(在給定的压强下)。两条曲綫的交点确定两相能够彼此处于平衡的溫度 T_0(在給定的压强下)。在所有其余的溫度下，能够存在的只能是这一相或另一相。很容易看出：在低于 T_0 的溫度下，存在的是第一相，亦即稳定的是第一相，而在高于 T_0 的溫度下，是第二相。这个結論是从这一点得出的：稳定的状态是 μ 較小的那种状态(因为在給定 P 和 T 的条件下，热力势趋向于极小值)。另一

方面，在两条曲綫的交点上，微商$\frac{\partial\mu_1}{\partial T}$的值大于$\frac{\partial\mu_2}{\partial T}$的值，也就是說，第一相的熵$s_1=-\frac{\partial\mu_1}{\partial T}$小于第二相的熵$s_2=-\frac{\partial\mu_2}{\partial T}$。因此，相变热$q=T(s_2-s_1)$是正的。因此，我們得出結論：如果当溫度升高时物体从一个相轉变成另一个相，那末这时就吸收热量。这个結果也可以从勒夏忒列原理得出。

习 題

1. 試求出在固体上的飽和蒸气压的溫度依賴关系（把飽和蒸气考慮为理想气体；固体和气体都具有恒定的比热）。

解 蒸气的化学势由公式(43.4)所确定，而固体的化学势由公式(62.6)所确定（由于飽和蒸气压相对地讲很小，对于固体可以忽略掉 PV 这个量而认为 Φ 等于 F）。令两式相等，我們就求出：

$$P=\text{常数}\; T^{\frac{(c_{p2}-c_1)}{k}}e^{\frac{(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{02})}{kT}},$$

其中角标 1 指固体，角标 2 指蒸气。

在同样的近似下，可以认为固体的焓等于它的能量；相变潛热（升华热）$q=w_2-w_1$ 等于

$$q=(c_{p2}-c_1)T+(\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}).$$

特别是，在 $T=0$ 时的相变潛热是 $q_0=\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}$，以致可以写成

$$P=\text{常数}\; T^{\frac{(c_{p2}-c_1)}{k}}e^{\frac{-q_0}{kT}}.$$

2. 試求出把凝聚体蒸发到真空中去的蒸发率。

解 蒸发到真空中去的蒸发率由单位时間內离开物体的单位表面积的粒子数来确定。我們来考慮同它自己的飽和蒸气处于平衡的物体。于是离开物体表面的粒子数，等于在同样时間內落到这个表面上并“附着”到它上面的粒子数，也就是說等于（参看(39.2)）

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mkT}}(1-R),$$

式中 $P_0=P_0(T)$ 是飽和蒸气压，R 是气体同物体表面发生碰撞时气体粒子的平均“反射系数”。如果 P_0 不太大，那末离开物体表面的粒子数与它周圍空間中是否有蒸气存在无关，因此上面所写的式子就确定了我們所求的蒸发

到真空中去的蒸发率。

§78. 克拉泊龙-克劳修斯公式

我們把相平衡条件

$$\mu_1(P,T)=\mu_2(P,T)$$

的两边对溫度進行微分，当然同时必須注意到：压强P不是自变量，而是由这个方程式本身所确定的溫度函数。因此我們写成：

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial T}+\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\frac{dP}{dT}=\frac{\partial\mu_2}{\partial T}+\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\frac{dP}{dT}.$$

利用恒等式 $d\mu=-sdT+vdP$(24.12)，我們由此得到：

$$-s_1+v_1\frac{dP}{dT}=-s_2+v_2\frac{dP}{dT},$$

即

$$\frac{dP}{dT}=\frac{s_1-s_2}{v_1-v_2}, \tag{78.1}$$

式中 s_1, v_1 和 s_2, v_2 是两相的分子熵和分子体积。

在这个公式中，s_1-s_2之差，可以用从一个相轉变到另一个相的潛热来表示。把$q=T(s_2-s_1)$代入，我們就求出所謂克拉泊龙-克劳修斯公式

$$\frac{dP}{dT}=\frac{q}{T(v_2-v_1)}. \tag{78.2}$$

这个公式所确定的是：当溫度变化时处于平衡的两个相的压强的变化，换句話說，也就是压强沿着相平衡曲綫随溫度的变化。同一公式也可以写成形式

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T(v_2-v_1)}{q},$$

这个公式所确定的是：当压强变化时两个相之間的相变溫度（例如，冰点和沸点）的变化。因为气体的分子体积总是大于液体的分子体积，而当液体轉变成气体时吸收热量，因此当压强增加时沸点

的溫度总是升高$\left(\frac{dT}{dP}\right.$是正的$\left.\right)$。

公式 (78.2) 的所有这些結論与勒夏忒列原理完全一致。例如，我們来考虑液体同它自己的飽和蒸气处于平衡的情形。如果增加压强，那末沸点的溫度应当升高；由于这个緣故，一部分蒸气轉变成液体，这又轉而引起压强的降低；也就是說，系統对于使它离开平衡状态的外作用就好像起着反作用一样。

我們来考虑公式(78.2)的特殊情形，例如，固体或液体同它的蒸气的平衡。这时公式(78.2)所确定的是飽和蒸气压随溫度的变化。

气体的体积通常比包含同样数目粒子的凝聚体的体积大得多。因此在(78.2)中，相对于体积 v_2 我們可以把体积 v_1 忽略掉(我們把气体作为第二相)，也就是說，我們可以取$\frac{dP}{dT}=\frac{q}{Tv_2}$。把蒸气考虑为理想气体，我們可以按照克拉泊龙公式 $v_2=\frac{kT}{P}$，把它的体积用压强和溫度来表示；于是我們得到：

$$\frac{dP}{dT}=\frac{qP}{kT^2},$$

即

$$\frac{d\ln P}{dT}=\frac{q}{kT^2}. \tag{78.3}$$

我們看到：在相变热可以认为是常数的溫度范圍內，飽和蒸气压按照指数規律($\sim e^{-\frac{q}{kT}}$)随溫度而变化。

习 題

1. 試求出沿着液体和它的飽和蒸气的平衡曲綫（即在液体一直同它的飽和蒸气处于平衡的过程中）的蒸气比热。蒸气可以认为是理想气体。

解 所求的比热 h 等于

$$h = T\frac{ds}{dT},$$

式中$\frac{ds}{dT}$是沿着相平衡曲綫取的微商，即

$$h = T\frac{ds}{dT} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT} = c_p - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{dT}.$$

把(78.3)式的$\frac{dP}{dT}$和$v=\frac{kT}{P}$代入上式，我們求出：

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

在低溫下，h是負的，也就是說，如果取出热量，以使得蒸气一直同液体处于平衡，那末它的溫度可以升高。

2. 設在一过程中蒸气一直同液体处于平衡，試求出在这过程中(即沿着液体和它的汽的平衡曲綫)蒸气的体积随溫度的变化。

解　微商$\frac{dv}{dT}$必須沿着相平衡曲綫来确定：

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}.$$

把(78.3)和体积$v=\frac{kT}{P}$代入上式，我們求出：

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P}\left(k - \frac{q}{T}\right).$$

在低溫下，$\frac{dv}{dT}<0$，也就是說，在所考慮的过程中，蒸气的体积随溫度的增加而減小。

§ 79. 临界点

(在P, T平面上的)相平衡曲綫可能在某一点終止(图 15)；这样的点称为临界点，而与它相对应的溫度和压强称为临界溫度和临界压强。在高于$T_{临}$的溫度和大于$P_{临}$的压强下，不存在不同的相，而物体总是均匀的。可以說：在临界点，两相之間的差別完全消失。临界点的观念是由門捷列夫首先提出的(1860)。

在以T, V为坐标的平衡图中临界点的存在，像图 16 所描繪

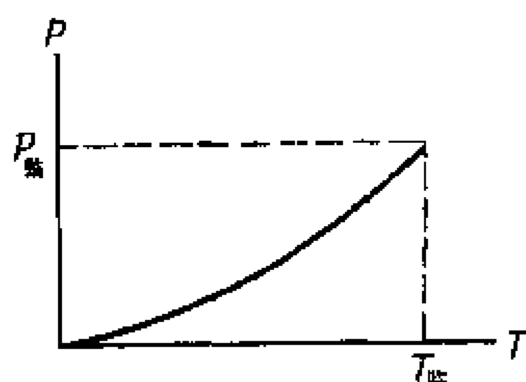


图 15

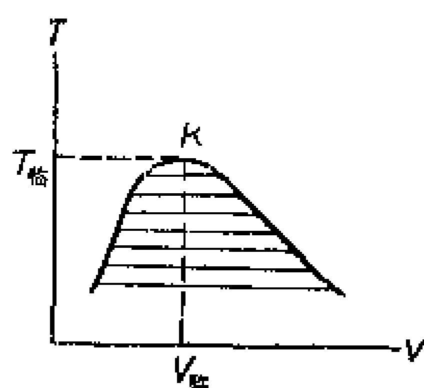


图 16

的样子。当温度趋近于它的临界值时，彼此处于平衡的两相的比体积也逐渐接近，而在临界点(图 16 中的 K)互相重合。以 P, V 为坐标的平衡图具有类似的形式。

当存在着临界点时，一种物质的任何两态之間可以发生連續的相变，在这种相变过程中，任何时刻物质都不会分离成两相——要做到这一点，只需要沿着任何一条繞过临界点而与相平衡曲綫无任何相交之处的曲綫来改变物质的状态。在这种意义下，当有临界点存在时，关于不同相的观念就成为一种沿习，而且也总是不可能指出：甚么样的状态是这一相，甚么样的状态是另一相。严格地讲，只有当两相彼此接触而同时存在时(亦即只有在相平衡曲綫的諸点上)，才可以說两相。

显然，只有当两相之間只具有純粹定量的差别时，对于这样的两相才可能有临界点存在。液体和气体就是这样的，它們的区别只在于分子間相互作用的大小不同。

門捷列夫把液体的临界温度称为它的絕对沸点。

至于像同一种物质的液体和固体(晶体)或各种晶态这样的相，則彼此間有质的差別，因为它們的內部对称不同(关于这一点詳見第十三章)。显然，对于任何对称性质(对称元素)我們只能說：它存在，或者說：它不存在；它只可能一下子、突变地出現或消失，

而不可能逐漸地出現或消失。在每一种这样的状态，物体或者具有这一种对称，或者具有另一种对称，因而总是可以指出物体在两相中間屬于哪一相。因而对于这样的相，临界点是不可能存在的，而相平衡曲綫必然或者延伸到无限远，或者同其它各相的平衡曲綫相交而終止。

通常的相变点在数学意义上并不是物质的热力学量的任何奇点。这是因为，每一相也可以在相变点的另一側存在(那怕是亚稳定的)；热力学不等式在这一点并不被破坏。在相变点，两相的化学势只是彼此相等而已：$\mu_1(P,T)=\mu_2(P,T)$；至于对于每一个函数 $\mu_1(P,T)$ 和 $\mu_2(P,T)$ 来讲，則这一点毫无特殊之处。

我們在 P, V 平面上画一条液体和气体的等溫綫，也就是当均勻物体等溫膨脹时 P 对 V 的依賴关系的曲綫(图 17 上的 abc 和 def)。根据热力学不等式 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0$，$P$ 是 V 的下降函数。等溫綫的这样的斜率必然一直保持到它們同液体和气体的平衡曲綫相交的点(点 b 和点 e)以外的一段延伸綫上；等溫綫的綫段 bc 和 ed 各对应于亚稳定的过热液体和过冷蒸气，在这两段綫段上，热力学不等式仍旧保持[①]。点 b 和点 e 各对应于彼此处于平衡的液体和气体，而它們具有同样的纵坐标 P，只要考虑到这一点，那末显然，两条等溫綫不可能以連續的方式彼此过渡，它們之間必然是断裂的。等溫綫在点 c 和点 d 終止，在这两点，热力学不等式被破坏，即

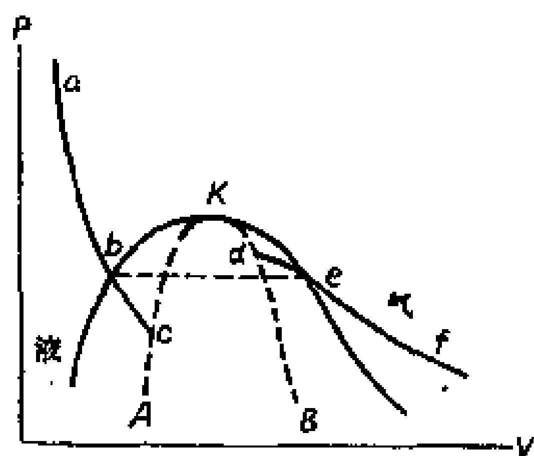


图 17

① 水平直綫綫段 be 所对应的自然是状态在点 b 和点 e 之間的完全平衡的等溫变化，在这段綫段上物质分离成两相。

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$变成0。把液体等温綫和气体等温綫的端点的几何位置标繪出来，我們就得到一条曲綫(图17上的AKB)，在这条曲綫上，热力学不等式(对于均匀物体来讲)被破坏；在这条曲綫所限制的区域內，物体在任何条件下都不可能以均匀的状态存在。在这条曲綫和相平衡曲綫之間的区域是过热液体和过冷蒸气可能存在的区域。显然，在临界点，两条曲綫应当彼此相切，像图17中所画的那样。

至于正在曲綫AKB上的那些点，那末在这些点之中，只有唯一的一点——临界点K——对应于均匀物体实际存在的状态，因为在这一点，这条曲綫同稳定均匀状态的区域接触。根据上面的討論，在临界状态我們有：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0. \tag{79.1}$$

在下一节中将要证明：对于$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$变成零的状态，要使它是稳定的，必須使二阶微商也同时变成0：

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=0, \tag{79.2}$$

并且三阶微商是負的：

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T<0. \tag{79.3}$$

(79.1—2)这两个方程式是两个具有两个未知数的方程式，它們只可能在一孤立的点——物质的临界点——上被滿足。

由等式(79.1)和C_p-C_v之差的公式(16.10)得出結論：在临界点上

$$C_p=\infty, \tag{79.4}$$

即恒压下的比热变成无限大。至于比热C_v和絕热压縮系数則仍

但是有限的；对于后者来讲，根据(16.16)和(79.1)，在临界点我們有：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=-\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2.$$

可以证明：在临界点的条件(79.1)也可以由下面的考虑得到。在临界点附近，液体和蒸气的比体积彼此接近。用V和$V+\delta V$来表示它們，我們就可以把两相压强相等的条件写成形式

$$P(V,T)=P(V+\delta V,T). \tag{79.5}$$

把等式右边按δV的冪次展开，再除以很小的但非无限小的量δV，我們就求出：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T+\frac{\delta V}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T+\cdots=0. \tag{79.6}$$

由此看出：当δV趋向于0时，亦即在临界点处，$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$在任何情形下都应当变成0。

同液体亚稳定状态問題的討論有关，可以指出下述的有趣情况。等溫綫上相当于过热液体的綫段(图17上的bc)可以部分地位于横軸之下。換句話說，过热液体可以具有負的压强；这样的液体作用到限制它的表面上的力是指向液体体积內部的。由此可見，压强并不一定必須是正的量，在自然界中物体具有負值压强的状态——虽然只是亚稳定的——也是可以存在的(关于这一点，已經在§12中讲过了)。

最后，还必須对在这一节中所作的关于临界点的論述作如下的解釋。条件(79.1—3)(特别是，它們是在§81中进一步发展的理論的基础)的推导实质上是从这样一个假設出发的：在包含临界点本身在內的AKB曲綫上，物质的热力学量(作为变量T和V的函数)沒有任何数学上的奇异性，以致这条曲綫只由$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$变成0

来表征[①]。但是实际上在这条曲綫所限制的区域内，均匀的物体根本不可能存在，我們完全有理由預料这条曲綫就是一条热力学量奇点的曲綫。但是直到現在还沒有人弄清楚这种奇异性的特性，并且也不知道它对上面所闡述的理論的主要結果有什么影响[②]。

§ 80. 在临界点的热力学不等式

在§21中推导热力学不等式时，我們是从条件(21.1)

$$\delta E-T\delta S+P\delta V>0 \tag{80.1}$$

出发的，这个条件对于物体的任何一小部分、在对平衡有任意小的偏离下都必須滿足。由此就得到了不等式

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2>0, \tag{80.2}$$

这个不等式在

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}>0, \tag{80.3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2>0 \tag{80.4}$$

的条件下被滿足。这两个不等式中的第一个給出 $C_v>0$，第二个給出$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0$.

現在我們所感兴趣的情形$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0$ 相当于极值条件的特殊

① 由于变量变换的雅科俾式$\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)}$变成0，热力学量在作为变量$P$和$T$的函数时具有奇点。

② 根据关于物质在临界点附近的性质的实驗數据，似乎可以认为：微商$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$和$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$在临界点变成0这一事实是毫无疑义的。至于三阶微商$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T$是有限的这一假設，則其正确性要远沒有把握得多。

情形，这时(80.4)成为等式：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2=0. \tag{80.5}$$

(80.2)中的二次型現在可以是正的，也可以等于 0，視 δS 和 δV 的值而定；因此关于 $E-T_0S+P_0V$ 这个量是否具有极小值的問題需要作进一步的研究。

显然，我們所需要研究的正是(80.2)成为等式的情形：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta V\delta S+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2=0. \tag{80.6}$$

考虑到(80.5)，这个等式就可以用下列方式重新写出：

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S+\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta V\right)^2=\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}}\left[\delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)\right]^2=0.$$

因为$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V=T$，所以由此得出結論：$\delta T=0$。因此，等式(80.6)表示：我們应当在溫度不变的条件下来考虑对平衡的偏离。

在恒溫下，我們出发的不等式(80.1)取这样的形式：

$$\delta F+P\delta V>0. \tag{80.7}$$

把自由能的改变按 δV 的冪次展开成級数(当 $T=$ 常数时)，我們得到：

$$\delta F=\frac{\partial F}{\partial V}\delta V+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\delta V^2+\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\delta V^3+\frac{1}{4!}\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\delta V^4+\cdots=$$

$$=-P\delta V-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\delta V^2-\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T\delta V^3-\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T\delta V^4-\cdots$$

把上式代入(80.7)，并考虑到已假設$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0$，我們就求出：

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T\delta V^3+\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T\delta V^4+\cdots<0.$$

要使得这个不等式在任何 δV 时都成立，必須使三次項变成 0，而四次項是負的：

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=0,\quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T<0. \tag{80.8}$$

必須注意：(80.3)成为等式的情形，亦即

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}=0$$

(这也就是 $C_v=\infty$)的情形，是不可能的，因为这时条件(80.4)显然被破坏。(80.3) 和 (80.4) 两式同时变成 0 也是不可能的。事实上，如我們剛才所闡明的，在$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0$ 时的平衡条件要求$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$这个量也变成 0；如果再把一个新的条件加上去，那末就得到三个只具有两个未知数的方程式，一般来讲它們是沒有共同解的。因此，比热 C_v 不可能变成无限大。

§ 81. 物质在临界点附近的性质

我們假設在临界点滿足条件

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0,\quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=0,\quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T<0,$$

从这些条件出发，可以研究物质在临界状态附近的状态的性质。我們再强調一下：这样研究出来的結果的可靠性，在弄清楚热力学量在临界点可能具有的奇异性的特性以前，仍旧是值得怀疑的。

我們引用这样的符号①：

$$T-T_{临}=t,\qquad V-V_{临}=v; \tag{81.1}$$

我們所要研究的是物质在很小的 t 和 v 时的性质。我們把$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$按 t 和 v 的冪次展开成級数，并只取展开式的头几項：

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=At+Bv^2. \tag{81.2}$$

① 不要把这一节中的 v 同我們在其它各节中所用的分子体积混淆起来。

在这个展开式中沒有正比于 v 的項，因为 v 的系数是压强对体积的二阶微商，它在临界点等于0。至于乘积 tv 的項，则它无論如何总是小于 At 項的；对于正比于 t^2 的項也是同样情形。相反地，Bv^2 項我們必須保留，因为虽然 t 和 v 这两个量都假設为很小，但是对于它們的相对大小却不能作任何假設，因此 Bv^2 項并不一定比 At 項小。

因为在临界点 $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T<0$，所以系数 B 必然是正的：

$$B>0. \tag{81.3}$$

此外，在临界点附近所有代表物体的稳定状态的点上，都应当有：

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T>0.$$

例如，溫度大于 $T_{临}$(即 $t>0$)的所有点都应当对应于稳定状态(在这些点任何时候物质都不会分离成两相)。由此可以看出：系数 A 也应当是正的：

$$A>0. \tag{81.4}$$

把(81.2)进行积分，我們就求出在临界点附近压强的表达式

$$P=-Atv-\frac{Bv^3}{3}+f(t), \tag{81.5}$$

式中 $f(t)$ 只是 t 的函数，对于我們的目的来讲是不重要的。

公式(81.5)所确定的是均匀物质在临界点附近的等溫綫的形状。在 $t>0$(高于临界点)的溫度下，等溫綫 $P(v)$ 是单调下降的函数（图18上的曲綫 *1*）。对应于临界溫度（$t=0$）的等溫綫在临界点($v=0$)有一拐点(曲綫 *2*)。最后，在低于临界的溫度下($t<0$)，等溫綫（曲綫 *3* 和 *4*）具有极大值和极小值，在它們之間是 $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t>0$ 的曲綫綫段(在图18上用虚綫表示)，这段曲綫不对应

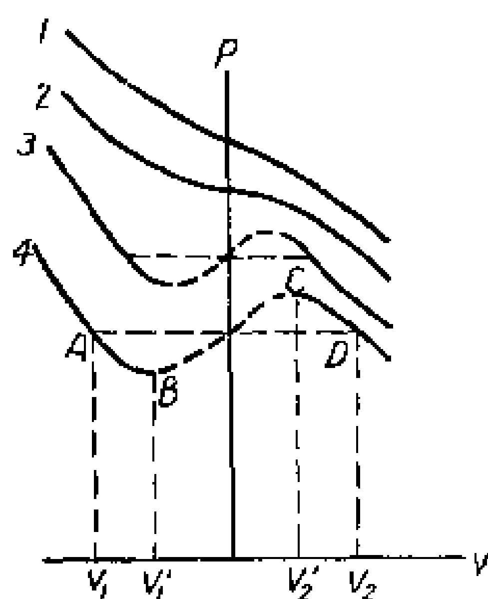


图 18

于物质的任何在自然界真实存在的均匀状态[①]。

在 § 79 中已經解释过，与液体轉变到气体的平衡相变相对应的，是一段水平的直綫綫段（等溫綫 4 上的 AD），AB 是过热液体的等溫綫，DC是过冷蒸气的等溫綫。

我們来确定点 A 和 D的横坐标，亦即彼此处于平衡的液体和气体的体积[②]v_1和v_2。我們把相平衡条件 $\mu_1=\mu_2$ 写成形式

$$\int_1^2 d\mu=0,$$

式中$\int_1^2$代表沿着从一相的状态轉变到另一相的状态的相变路徑的积分。我們将沿着等溫綫 $ABCD$ 进行积分。因为当 $T=$常数时，我們有

$$d\mu=VdP=(V_{\text{固}}+v)dP,$$

所以

$$\int_1^2 d\mu=\int_1^2 vdP+V_{\text{固}}(P_2-P_1)=0;$$

但是在平衡状态的两相的压强是一样的，$P_1=P_2$，因此最后有

$$\int_1^2 vdP=0. \tag{81.6}$$

① 实际上，可以預料：在正确地考虑到热力学量在亚稳定状态边界上的奇异性的理論中，不論什么样的 BC 曲綫都是根本不存在的。

② 当然，体积一詞总是指屬于一定量物质的体积。

把这个积分写成形式

$$\int_{v_1}^{v_2} v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t dv=0,$$

并且把在临界点附近的表达式(81. 2)代入，我們就发現被积式是 v 的奇函数。因此显然必须有

$$v_1=-v_2. \tag{81. 7}$$

現在利用压强相等的条件和公式(81. 5)，我們就求出：

$$Atv_1+\frac{Bv_1^3}{3}=-Atv_1-\frac{Bv_1^3}{3},$$

即

$$At+\frac{Bv_1^2}{3}=0,$$

对于 v_2 也是一样。由此得出

$$v_1=-v_2=-\sqrt{\frac{-3At}{B}}. \tag{81. 8}$$

因此 v_1 和 v_2 按絕对值彼此相等，并且正比于 $T_{临}-T$ 的平方根。換句話說，在 T, v 图中的相平衡曲綫在临界点具有一个简单的极大值。

要确定对应于亚稳定区域边界的体积 v_1' 和 v_2' (图 18 的等溫綫 4 上的点 B 和 C)也很容易。因为在这两点我們有：

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t=At+Bv^2=0,$$

由此得出

$$v_1'=-v_2'=-\sqrt{\frac{-At}{B}}. \tag{81. 9}$$

这两个体积也正比于 $T_{临}-T$ 的平方根，并且比在同样溫度下的体积 v_1 和 v_2 小 $\sqrt{3}$ 倍。

相变潜热(蒸发热)在临界点变成 0。相变潜热的消失所遵循

的定律可以用下列方式揭示出来。因为处于平衡状态的两相的温度是一样的，而在临界点附近的体积差很小，所以可以把相变潜热写成:

$$q=T(S_2-S_1)\cong T_{临}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t(v_2-v_1).$$

因为 v_2-v_1 之差正比于 $\sqrt{T_{临}-T}$, 所以相变潜热也正比于这同一根式。

最后，我們来确定比热 C_p 在临界点按照怎样的定律变成无限大。把(81.5)代入公式

$$C_p-C_v=-T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t},$$

我們就求出:

$$C_p\propto\frac{1}{At+Bv^2}.$$

对于在相平衡曲綫上的状态来說，v 正比于$\sqrt{t}$，因而 $C_p\propto\frac{1}{t}$。

§ 82. 对应态定律

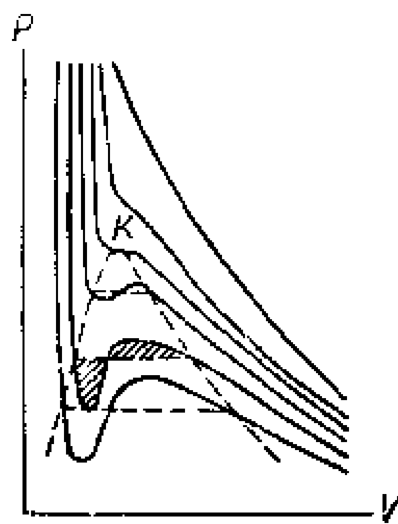


图 19

范德瓦耳斯的內插物态方程(73.7)

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NkT$$

同前节中所描述的液体和蒸气之間的相变的那些性质定性地符合。由这种方程式所确定的等溫綫表示在图 19 中。很容易看出，它們类似于描繪在图 18 中的等溫綫。与液体轉变到蒸气的平衡相变相对应的，在这里也是水平的直綫綫段，它們的位置

决定于平衡条件

$$\int_1^2 VdP=0, \tag{82.1}$$

在这里所考虑的情形下，积分是沿着范德瓦耳斯等溫綫、在水平綫段的起点和終点之間进行的。在几何上，这个条件表示图 19 上的两个阴影面积对于同一条等溫綫必須相等。

我們把临界溫度、压强和体积用范德瓦耳斯方程中所包含的参量 a 和 b 来表示。为此，我們把它写成形式

$$P=\frac{NkT}{V-Nb}-\frac{N^2a}{V^2},$$

并且令一、二阶微商等于 0

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{NkT}{(V-Nb)^2}+\frac{2N^2a}{V^3}=0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=\frac{2NkT}{(V-Nb)^3}-\frac{6N^2a}{V^4}=0.$$

从这三个方程式，我們求出：

$$T_{临}=\frac{8}{27}\frac{a}{bk}, \quad V_{临}=3Nb, \quad P_{临}=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \tag{82.2}$$

現在我們引入

$$T'=\frac{T}{T_{临}}, \qquad P'=\frac{P}{P_{临}}, \qquad V'=\frac{V}{V_{临}} \tag{82.3}$$

这些量来代替 T, P, V 那些量。这三个量称为对比溫度、对比压强和对比体积。在临界点，这三个量都等于 1。

如果把 T', P', V' 代入范德瓦耳斯方程来代替 T, P, V，那末我們就得到：

$$\left(P'+\frac{3}{V'^2}\right)(3V'-1)=8T'. \tag{82.4}$$

这就是所謂范德瓦耳斯对比方程。在这个方程式中只包含 T', P', V'，而不包含任何表征給定物质的量。因此方程式(82.4)

是适合范德瓦耳斯方程的所有物体的物态方程。两个物体具有同样的 T', P', V' 的状态称为对应态(显然，所有物体的临界状态都是对应态)。由(82.4)得出結論：如果两个物体在 T', P', V' 这三个量中有两个量是相等的，那末它們的这些量中的第三个量也是相等的，也就是說，它們处于对应态(对应态定律)。

由方程式(82.4)所确定的"对比"等溫綫 $P'=P'(V')$ 对于所有的物质都是相同的。因而确定从液体轉变到气体的相变点的直綫綫段其位置也是一样的。因此可以得出結論：在同样的对比溫度下，所有的物质应当具有：1)同样的对比飽和蒸气压、2)同样的对比飽和蒸气比体积、3)同样的同飽和蒸气处于平衡的液体的对比比体积。

对应态定律也可以应用到从液态轉变到气态的相变潛热上。这时起着"对比蒸发热"的作用的应当是一个无量綱的量，即 $\frac{q}{kT_{临}}$。因此可以写成[1]：

$$\frac{q}{kT_{临}}=f\left(\frac{T}{T_{临}}\right). \tag{82.5}$$

最后我們指出：对应态定律比范德瓦耳斯方程要略为普遍一些，因为它不包含物态方程的任何具体形式。但是它的应用一般来讲仍有很大的局限性。

1) 在显著低于临界点的溫度下，比值 $q/kT_{临}$ 大約等于 10(q 是分子的蒸发热)。

第九章　溶液

§83. 由不同粒子构成的系統

直到現在为止我們还只限于討論由相同粒子所构成的系統。現在我們要来研究由不同粒子所构成的系統。由几种物质混合而成的任何类型的混合物都是这样的系統；如果混合物中有一种物质比其它几种多得多，那末这样的物质就称为其它几种物质在这种占优势的物质(溶剂)中的溶液。

如果物质的含量在完全平衡的状态下可以任意給定，那末这些物质的种数通常就被称为系統的独立組分的数目。系統的所有热力学量在完全平衡的状态下完全由溫度和压强的数值以及独立組分的粒子数来确定。如果系統中不同物质之間可以进行化学反应，那末独立組分的数目可以与系統中不同物质的总数不一致；如果这样的系統处于非完全平衡的状态，那末要确定它的热力学量，一般来讲必須知道系統中所有物质的含量。

可以很容易把 §24 的結果推广到由不同粒子所构成的物体上去。首先，所有的热力学量必須是所有可加性变量(体积和各种粒子的数目)的一次齐次函数。

其次，在热力学恒等式(24.5)和(24.7—9)中，現在必須把 μdN 項写成和式 $\sum_i \mu_i dN_i$，其中 N_i 是第 i 种粒子的数目，而 μ_i 被称为第 i 种物质的化学势。相应地，在公式(24.6)和(24.10)中，必須对化学势和粒子数加注角标 i。为了求出混合物中任一种物质的化学势，必須把 E, F, Φ, W 中的一个量相对于相应的粒子数进行微分。例如，

$$\mu_i=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\right)_{P,T}. \qquad (83.1)$$

这时化学势被表示为压强、温度和各种物质的濃度（即粒子数之比）的函数。粒子数只能以比值的形式包含到 μ_i 中去，这是因为：Φ 是 N_i 的一次齐次函数，所以化学势必然是这些变量的零次齐次函数。

根据 Φ 是 N_i 的一次齐次函数这一事实，从欧勒定理得出：

$$\Phi=\sum_i N_i\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}=\sum_i\mu_i N_i, \qquad (83.2)$$

这是公式 $\Phi=N\mu$ 的推广。

对于热力势 Ω，我們現在得到

$$\Omega=F-\sum_i\mu_i N_i,$$

由此再一次得到公式 $\Omega=-PV$。这个公式只对于处于外場中的物体不能适用，这时物体不同部分的压强是不同的。

§25 的結果也可以直接推广：系統在外場中的平衡条件要求每一种組分的化学势都像温度一样在整个系統中都是常数：

$$\mu_i=\text{常数}。 \qquad (83.3)$$

最后，由不同粒子所构成的系統的吉布斯分布具有形式

$$w_{nN_1N_2\ldots}=\exp\left\{\frac{\Omega+\Sigma\mu_i N_i-E_{nN_1N_2\ldots}}{kT}\right\}, \qquad (83.4)$$

这是公式(35.2)的自然的推广。

§84. 相律

現在我們来考虑由不同物质所构成并形成几(r)个相互接触的相（每一相一般来讲包含所有的物质）的系統。

設系統中独立組分的数目为 n。于是每一相由压强、温度和 n 个化学势来表征。我們由 §77 知道：由相同粒子所构成的各相

的平衡条件是溫度相等、压强相等和化学势相等。显然，在有几种組分存在的普遍情形下，各相的平衡条件是溫度相等、压强相等和每一个化学势相等。設在所有各相中的共同溫度和压强是 T 和 P；为了区别属于不同相和不同組分的化学势，我們用两个角标来标記它們：上角标(罗馬数字)代表相，下角标(阿刺伯数字)代表組分。于是相平衡条件可以写成形式

$$\left.\begin{array}{l}\mu_1^{\mathrm{I}}=\mu_1^{\mathrm{II}}=\cdots=\mu_1^{r},\\ \mu_2^{\mathrm{I}}=\mu_2^{\mathrm{II}}=\cdots=\mu_2^{r},\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \mu_n^{\mathrm{I}}=\mu_n^{\mathrm{II}}=\cdots=\mu_n^{r}.\end{array}\right\}, \tag{84.1}$$

这些化学势中每一个都是 $n+1$ 个独立变量——P, T 和各种組分在該相中的 $n-1$ 个濃度——的函数(在每一相中有 n 个独立的不同粒子数，在这 n 个粒子数之間有 $n-1$ 个独立的比值)。

条件(84.1)是一組 $n(r-1)$ 个方程式。这些方程式中的未知数的数目等于 $2+r(n-1)$。要使得这些方程式有解，必須使它們的数目无論如何不大于未知数的数目，即

$$n(r-1)\leqslant 2+r(n-1),$$

亦即

$$r\leqslant n+2. \tag{84.2}$$

換句話說，在由 n 种独立組分所构成的系統中，可以有不多于$n+2$ 个相同时处于平衡。这就是所謂吉布斯相律。在 §77 中我們已經有过这个相律的特殊情形：在一种組分的情形下，能够相互接触而同时存在的相的数目不可能大于 3。

如果同时共存的相数 r 小于 $n+2$，那末在方程組(84.1)中，有 $n+2-r$ 个变量显然可以具有任意值。換句話說，可以任意改变任何 $n+2-r$ 个变量，而不破坏平衡；当然，同时其余的变量是以完全确定的方式变化的。可以任意被改变而不破坏平衡的变量的

数目，称为系統的热力学自由度的数目。如果用字母 f 来代表它，那末就可以把相律写成形式

$$f=n+2-r, \tag{84.3}$$

式中 f 当然不能小于 0。如果相数等于它的最大可能值 $n+2$，那末 $f=0$，这就是說，在方程組(84.1)中所有的变量都是确定的，其中沒有一个能够改变而不使平衡破坏或不使一相消失。

§ 85. 弱溶液

我們在 §§85—90 中要研究弱溶液的热力学性质，所謂弱溶液就是：在这样的溶液中，被溶质的分子数远比溶剂的分子数要小得多。我們首先来考虑只有一种被溶质的溶液；对于几种被溶质的溶液，可以直接推广。

設 N 为溶液中溶剂的分子数，n 为被溶质的分子数。我們把比值 $\frac{n}{N}=c$ 称为溶液的濃度；根据上面所作的假設，$c\ll 1$。

現在我們来求溶液的热力势的表达式。設 $\Phi_0(P, T, N)$ 为純溶剂(其中沒有溶解任何东西)的热力势。按照公式 $\Phi=N\mu$（对于純物质是正确的)，可以把它写成形式

$$\Phi_0=N\mu_0(P, T),$$

式中 $\mu_0(P, T)$ 是純溶剂的化学势。現在我們假設：被溶质的一个分子被引到这个溶剂中去。这时，它的热力势发生变化；但是因为这一改变显然是不大的，所以可以认为：它采取 $\Phi_0+\alpha(P, T, N)$ 的形式，这里的 α 是一个很小的函数。如果再把被溶质的一个分子引到溶剂中去，那末，因为这两个分子的相互作用是完全可以忽略的，所以热力势变成等于 $\Phi_0+2\alpha$。継續这一过程直到所有 n 个分子都被溶解为止，我們就求出溶液的热力势为 $\Phi_0+n\alpha$。被溶质分子彼此間的相互作用其所以总是可以忽略不計，是由于我們在上

面所作的假設：溶液是很弱的。

但是在用这种方法得到的表达式 $\Phi_0+n\alpha$ 中，还沒有用适当的方式考虑到这一事实：被溶质的所有 n 个分子都是相同的。換句話說，这个式子相当于是按照公式(31.5)得到的，就好像在計算配分函数时被溶质的所有粒子都被认为是彼此可以区别的一样。我們知道(參看(31.7))，这样計算出来的配分函数实际上应当再除以 $n!$ [1]。这就使得在自由能中、因而也在热力势 Φ 中出現附加的一項 $kT\ln n!$。因此，

$$\Phi=N\mu_0(P,T)+n\alpha(P,T,N)+kT\ln n!$$

其次，因为 n 虽然比起 N 来很小但就其本身来讲仍是一个很大的数，所以在最后一項中可以用 $\ln n!=n\ln\frac{n}{e}$ 来代替。于是

$$\Phi=N\mu_0+n\left(\alpha+kT\ln\frac{n}{e}\right)=N\mu_0+nkT\ln\left(\frac{n}{e}e^{\frac{\alpha}{kT}}\right).$$

現在我們应当考虑到这一情况：Φ 必須是 n 和 N 的一次齐次函数。为此，显然必須使得对数中的函数是 n 和 N 的零次函数，所以 $e^{\frac{\alpha}{kT}}$ 必須反比于 N，即必須具有 $\frac{f(P,T)}{N}$ 的形式。因此，

$$\Phi=N\mu_0+nkT\ln\left[\frac{n}{eN}f(P,T)\right].$$

最后，引入 P 和 T 的一个新函数：$\psi(P,T)=kT\ln f(P,T)$，我們就求出溶液的热力势的表达式：

$$\Phi=N\mu_0(P,T)+nkT\ln\frac{n}{eN}+n\psi(P,T). \qquad (85.1)$$

在这一节开头我們曾經假設把一項 $n\alpha$ 加到純溶剂的热力势上去，这个假設实际上不是别的，而就是相当于按 n 的冪次展开

[1] 我們在这里忽略掉量子效应，这对于弱溶液——就像对于足够稀薄的气体一样——总是允許的。

成級数并只保留一次项。Φ中按n展开的下一幂次的项具有$n^2 f_1(P,T,N)$的形式，但是，因为Φ必須是n和N的齐次函数，所以$f_1(P,T,N)$应当反比于N，即$f_1(P,T,N)=\frac{\beta(P,T)}{2N}$，这里$\beta$只是$P$和$T$的函数。因此，当精确到二次项时，弱溶液的热力势具有形式

$$\Phi = N\mu_0(P,T) + nkT\ln\frac{n}{eN} + n\psi(P,T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P,T). \tag{85.2}$$

在几种物质的弱溶液的情形中，热力势显然具有形式

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i kT\ln\frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i\psi_i \tag{85.3}$$

以代替(85.1)，式中n_i是不同被溶质的分子数，而$\psi_i(P,T)$是不同的函数。类似地，(85.2)式也可以推广为

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i kT\ln\frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i\psi_i + \sum_{i,k}\frac{n_i n_k}{2N}\beta_{ik}. \tag{85.4}$$

由(85.1)式很容易求出溶剂的化学势(μ)和溶液中被溶质的化学势(μ')：前者等于

$$\mu = \frac{\partial\Phi}{\partial N} = \mu_0 - kT\frac{n}{N} = \mu_0 - kTc, \tag{85.5}$$

后者等于

$$\mu' = \frac{\partial\Phi}{\partial n} = kT\ln\frac{n}{N} + \psi = kT\ln c + \psi. \tag{85.6}$$

§86. 渗透压

在这一节和下几节中，我們将要研究溶液的一些性质，并且仍旧认为溶液是弱溶液，因而将利用上节的公式。

我們假設：同一物质在同一溶剂中但具有不同濃度c_1和c_2的

两种溶液被一层膜彼此隔离开，溶剂的分子可以通过这层膜，但是被溶质的分子不能通过(半透膜)。来自膜的两侧的压强在这种情况下是不同的（在 §12 中关于压强相等的討論在这里由于半透膜的存在而不能适用)。这两个压强之差称为渗透压。

这两种溶液之間的平衡条件是(除了它們的溫度相等以外)这两种溶液中的溶剂的化学势必須相等。这时被溶质的化学势是不相等的，因为由于膜的半透性，平衡是只相对于溶剂发生的。

把两种溶液的压强用 P_1 和 P_2 来表示，并利用(85.5)式，我們得到形式为

$$\mu_0(P_1, T) - c_1kT = \mu_0(P_2, T) - c_2kT \tag{86.1}$$

的平衡条件。

压强差 $P_2 - P_1 = \Delta P$(即渗透压)对于弱溶液来讲是相当小的。因此可以把 $\mu(P_2, T)$ 按 ΔP 的冪次展开成級数，并只保留头两項：

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P\frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

把上式代入(86.1)，我們就求出：

$$\Delta P\frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1)kT.$$

但是$\frac{\partial \mu_0}{\partial P}$并不是别的，而就是純溶剂的分子体积 v。因此我們得到：

$$\Delta P = (c_2 - c_1)\frac{kT}{v}. \tag{86.2}$$

如果在膜的一边是純溶剂($c_1 = 0$, $c_2 = c$)，那末在这种特殊情况下，渗透压等于

$$\Delta P = \frac{ckT}{v} = \frac{nkT}{V}, \tag{86.3}$$

式中 n 是在溶剂的体积 V 中的被溶质分子数(由于溶液很弱，所以

V 在很精确的程度上也就是溶液的总体积)，公式(86.3)被称为范托夫公式。必須注意到这样一点：这个公式适用于一切弱溶液，而与物质(无論是溶剂还是被溶质)的具体种类无关；还必须注意到这个公式同克拉泊龙公式的相似性。所不同的只在于：在这里代替气体的压强的是渗透压；代替气体的体积的是溶液的体积；代替气体中的粒子数的是被溶质的分子数。

最后应当指出：把公式(86.2)和(86.3)推广到几种物质的溶液的情形是并不困难的。显然，在这种情况下，渗透压等于每一种被溶质的渗透压之和；每一种被溶质的渗透压就是只有一种物质被溶解在溶剂中时的渗透压。

§87. 溶剂两相的相互接触

在这一节中我們来考虑溶剂的相互接触的两相之間的平衡，这两相中的每一相都各溶解着一定量的同一被溶质。相平衡条件是(除了压强相等、温度相等以外)两相中的溶剂的化学势相等和被溶质的化学势相等。我們現在利用第一个条件，并把它写成

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P,T)-c_{\mathrm{I}}kT=\mu_0^{\mathrm{II}}(P,T)-c_{\mathrm{II}}kT, \qquad (87.1)$$

式中 c_{I} 和 c_{II} 是濃度，μ_0^{I} 和 μ_0^{II} 是純溶剂的两相的化学势。

应当注意：我們現在所考虑的系統由两种組分构成、并以两相存在，所以具有两个热力学自由度。因此在 $P, T, c_{\mathrm{I}}, c_{\mathrm{II}}$ 这四个量中只能任意选择两个；如果我們选擇例如 P 或 T 和一个濃度，那末另一个濃度同时也就完全确定[1]。

假如溶剂的两相都不包含被溶质，那末它們平衡的条件就是

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P_0,T_0)=\mu_0^{\mathrm{II}}(P_0,T_0) \qquad (87.2)$$

(这时两相的溫度和压强我們用 T_0 和 P_0 来代表)。

---

[1] 濃度 c_{I} 和 c_{II} 之間的关系原則上可以用两相中被溶质的化学势相等的条件来确定——参看 §88。

因此，当純溶剂的两相平衡时，压强和温度之間的依賴关系既然由方程式(87.2)来确定，那末当把不論什么样的物质溶解在这两相中以后，相应的依賴关系就由方程式(87.1)来确定。对于弱溶液来讲，这两条曲綫是彼此接近的。

現在我們在等式(87.1)中把 $\mu_0^{\mathrm{I}}(P,T)$ 和 $\mu_0^{\mathrm{II}}(P,T)$ 按 $P-P_0=$ $=\Delta P$ 和 $T-T_0=\Delta T$ 的冪次展开成級数，其中 P_0 和 T_0 是在純溶剂的相平衡曲綫上某一点的压强和溫度，这一点接近于在溶液的相平衡曲綫上的給定点 P, T。在展开式中我們只保留 ΔP 和 ΔT 的一次項，并考虑到(87.2)，于是由(87.1)就得到:

$$\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial P}\Delta P-c_{\mathrm{I}}kT=\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial P}\Delta P-c_{\mathrm{II}}kT.$$

但是 $-\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial T}$ 和 $\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial P}$ 不是別的，而就是純溶剂的第一相中屬于一个分子的熵 s_{I} 和体积 v_{I}。类似地，$-\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial T}$ 和 $\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial P}$ 是純溶剂的第二相中屬于一个分子的熵 s_{II} 和体积 v_{II}。把所有这些代入上式，我們就求出:

$$-(s_{\mathrm{I}}-s_{\mathrm{II}})\Delta T+(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})\Delta P=(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})kT. \tag{87.3}$$

根据公式(77.4)，我們有:

$$(s_{\mathrm{II}}-s_{\mathrm{I}})T=q,$$

式中 q 是溶剂从第一相轉变到第二相的相变潜热。因此(87.3)也可以改写成形式

$$\frac{q}{T}\Delta T+(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})\Delta P=(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})kT. \tag{87.4}$$

我們来考虑这个公式的两个特殊情形。首先我們这样来选擇 P_0, T_0 这一点，以使得 $P_0=P$。于是 ΔT 就是在同一纵坐标之下两条相平衡曲綫之間沿着横坐标軸的距离。換句話說，ΔT 就是在溶解过程中两相間的相变溫度的改变，也就是当两相都是溶液时这

一相变(在压强P下)的溫度T和純溶剂的相变(在同样压强下)溫度T_0之差。因为这时$\Delta P=0$,所以由(87.4)我們得到:

$$\Delta T=\frac{kT^2(c_{\rm I}-c_{\rm II})}{q}. \tag{87.5}$$

在一相为純溶剂的情形下,例如$c_{\rm II}=0$, $c_{\rm I}=c$,則

$$\Delta T=\frac{kT^2c}{q}. \tag{87.6}$$

如果被溶质不溶于固相,那末就可以由这个公式特别来确定出在溶解过程中凝固溫度的改变;这里的两相是液态的溶液和固态的溶剂,而ΔT是溶剂从溶液中凝固出来的溫度与純溶剂的凝固溫度之差。在凝固时热量被釋放出来,即q是負的。因而ΔT也<0,也就是說,如果凝固出来的是純溶剂,那末被溶质的溶解就使得凝固溫度降低。

如果被溶质是不揮发的,那末也可以由关系式(87.6)确定出在有被溶质溶解时沸点的改变;这里的两相是液态的溶液和溶剂的蒸气。現在ΔT是溶剂从溶液中蒸发出来的溫度和純溶剂的沸点之差。因为在沸騰时热量被吸收,所以$q>0$,因而ΔT也>0,也就是說,在溶解过程中沸点升高。

所有这些从公式(87.6)所得出的結論都同勒夏忒列原理完全一致。例如,設液态的溶液同固态的溶剂处于平衡。如果增加溶液的濃度,那末根据勒夏忒列原理,凝固溫度必然降低到使得一部分固态溶剂轉变到溶液中去而使濃度降低。系統对于使它离开平衡状态的作用好像具有反作用一样。类似地,如果液态溶液同溶剂蒸气处于平衡,同时我們把溶液的濃度增加,那末沸点必然升高到使得一部分蒸气凝結到溶液中去而使濃度降低。

現在我們来討論公式(87.4)的另一个特殊情形,我們这样来选擇P_0, T_0这一点,以使得$T_0=T$。于是ΔP就是在同一横坐标

之下两条相平衡曲綫之間沿纵坐标的距离，也就是溶液的两相平衡时的压强与純溶剂的两相平衡时的压强之差(在同样的温度下)。現在$\Delta T=0$，因而由(87.4)我們得到:

$$\Delta P=\frac{kT(c_{\rm I}-c_{\rm II})}{v_{\rm I}-v_{\rm II}}. \tag{87.7}$$

应当注意：关系式

$$\frac{\Delta P}{\Delta T}=\frac{q}{T(v_{\rm I}-v_{\rm II})}$$

同克拉珀龙-克劳修斯公式(适用于純溶剂)一致，由于ΔP和ΔT相当小，因此这也是必然的。

我們把公式(87.7)应用于液相和气相之間的平衡。在这种情形下，一相(液相)的体积同另一相的体积比較起来可以忽略不計，因而(87.7)变成

$$\Delta P=\frac{kT(c_{\rm I}-c_{\rm II})}{v}, \tag{87.8}$$

式中v是气相(第一相)的分子体积。注意到$Pv=kT$，并在同样的精确度下把$P\cong P_0$代入(P_0是在純溶剂上面的飽和蒸气压)，可以把这个公式写成形式

$$\Delta P=P_0(c_{\rm I}-c_{\rm II}). \tag{87.9}$$

如果气相是純溶剂的蒸气($c_{\rm I}=0$, $c_{\rm II}=c$)，那末(87.9)具有形式

$$\frac{\Delta P}{P_0}=-c, \tag{87.10}$$

式中c是溶液的濃度。这个公式所确定的是溶剂在溶液上面和在純溶剂上面的飽和蒸气压(P和P_0)之差。在溶解过程中飽和蒸气压的相对降低等于溶液的濃度[①] (喇烏耳定律)。

---

① 应当提醒一下：c是指分子濃度$\left(分子数之比\frac{n}{N}\right)$。

§88. 相对于被溶质的平衡

其次，設同一种物质在两种不同溶剂(例如，两种互不溶混的液体)中成为两种相互接触的溶液而构成一系統，我們来考虑这一系統。它們的濃度用字母 c_1 和 c_2 来表示。

这个系統的平衡条件是被溶质在两种溶液中的化学势相等。借助于(85.6)，可以把这个条件写成形式

$$kT\ln c_1+\psi_1(p,T)=kT\ln c_2+\psi_2(p,T).$$

函数 ψ_1 和 ψ_2 对于不同的溶剂自然是不同的。由此我們求出：

$$\frac{c_1}{c_2}=e^{\frac{\psi_2-\psi_1}{kT}}. \tag{88.1}$$

这个等式的右边只是 P 和 T 的函数。因此被溶质在两种溶剂之間是这样分配的：以使得相对濃度(在給定的压强和溫度之下)总是恒定的，而与被溶质和溶剂的总量无关(分配定律)。显然，这个定律对于一种物质溶解在相互接触的同一种溶剂的两相中的情形也是成立的。

其次，我們来考虑一种气体(我們把它认为是理想的)和它在某种凝聚态溶剂中的溶液之間的平衡。平衡条件也就是純气体和被溶气体的化学势相等，可以把它写成(借助于(42.6)和(85.6))形式

$$kT\ln c+\psi(P,T)=kT\ln P+\chi(T).$$

由此我們求出：

$$c=Pe^{\frac{\chi-\psi}{kT}}. \tag{88.2}$$

函数 $\psi(P,T)$ 表征液态(或固态)溶液的性质；但是当压强不大时，液体的性质几乎不依賴于压强。因此 $\psi(P,T)$ 对压强的依賴关系可以不予考虑，而可以认为：(88.2)中 P 的系数是不依賴于压强的常数：

$$c = P \cdot 常数。\tag{88.3}$$

因此当气体被溶解时,(弱)溶液的濃度正比于气体的压强(亨利定律)[①]。

习 題

試求出在处于重力場中的溶液中濃度隨高度的变化。

解 我們应用在外力場中的平衡条件(83.3),并且把它对被溶质写出:$kT\ln c+\psi(P,T)+mgz=$常数.因为被溶质分子在重力場中的势能是mgz(z是高度,m是分子的质量)。我們把这个等式对高度进行微分,同时应当注意:温度是常数(这是平衡条件之一):

$$\frac{kT}{c}\frac{dc}{dz}+mg+\frac{\partial\psi}{\partial P}\frac{dP}{dz}=0.$$

因为溶液的体积等于

$$\frac{\partial\Phi}{\partial P}=N\frac{\partial\mu_0}{\partial P}+n\frac{\partial\psi}{\partial P}$$

(我們把Φ用(85.1)式代入),所以可以把$\frac{\partial\psi}{\partial P}$这个量称为被溶质一个分子"所占有的"体积$v'$。因此

$$\frac{kT}{c}\frac{dc}{dz}+mg+v'\frac{dP}{dz}=0.$$

为了求出P对z的依賴关系,我們利用溶剂的平衡条件[②]:

$$v\frac{dP}{dz}+Mg=0$$

式中$v=\frac{\partial\mu_0}{\partial P}$是溶剂的分子体积,$M$是溶剂分子的质量。把$\frac{dP}{dz}$代入前一条件,我們就求出:

$$\frac{kT}{c}\frac{dc}{dz}+mg-Mg\frac{v'}{v}=0.$$

---

① 我們假設:气体的分子在进入溶液中去时不发生变化。如果分子在溶解时分解(例如,氢H_2溶解到某些金属中去的情形),那末将得到濃度对压强的另一种依賴关系(参看§101,习題2)。

② 在这个条件中包含濃度的项$\left(-kT\frac{dc}{dz}\right)$很小,因而可以忽略不計(在被溶质的平衡条件中,这一项在分母中含有c,因而并不小)。

如果溶液可以认为是不可压縮的，即 v 和 v' 都是常数，那末由此就求出公式

$$c=c_0 e^{-\frac{gz}{kT}\left(m-\frac{v'}{v}M\right)}$$

（c_0 是溶液在 $z=0$ 处的濃度），这也就是根据阿基米德定律修正过的通常的大气压公式。

§89. 在溶解过程中热量的释放和体积的改变

溶解过程伴随着热量的释放或吸收；現在我們来計算这种热效应。首先我們来确定由于溶解过程所可能作的极大功。

我們假設：溶解过程是在恒溫、恒压下进行的。在这种情形下，极大功由热力势的改变所决定。假設在濃度为 c 的溶液中再溶解一些为数不多的 δn 个被溶质分子，我們来对这个过程計算极大功。整个系統的总的热力势的改变 $\delta\Phi$ 等于溶液和被溶质的热力势的改变之和。因为有 δn 个被溶质分子被加到溶液中去，所以溶液的热力势的改变为

$$\delta\Phi_{溶}=\frac{\partial\Phi_{溶}}{\partial n}\delta n=\mu'\delta n,$$

式中 μ' 是被溶质在溶液中的化学势。純被溶质的热力势 Φ_0' 的改变等于

$$\delta\Phi_0'=-\frac{\partial\Phi_0'}{\partial n}\delta n=-\mu_0'\delta n,$$

因为被溶质的分子被减少 δn 个（μ_0' 是純被溶质的化学势）。因而在溶解过程中热力势总的改变等于

$$\delta\Phi=\delta n(\mu'-\mu_0'). \tag{89.1}$$

現在只需要把 μ' 从(85.6)代进去：

$$\delta\Phi=-\delta n(\mu_0'-\psi-kT\ln c),$$

即

$$\delta\Phi=-kT\delta n\ln\frac{c_0(P,T)}{c}; \tag{89.2}$$

式中

$$c_0(P,T)=e^{\frac{\mu_0'-\psi}{kT}} \tag{89.3}$$

这个量就是溶解度，即饱和溶液（就是同純被溶质处于平衡的溶液）的濃度。这个結論是直接从这样一个事实得出的：在平衡状态下Φ必須具有极小值，即必須$\delta\Phi=0$。公式(89.3)也可以直接从溶液同純被溶质平衡的条件（即純被溶质和溶液中的化学势相等的条件）得出。

必須注意：只有在c_0很小的情况下，才可以认为c_0是同溶液的飽和濃度一致的，因为前面几节的所有公式都只适用于濃度很小的情形。

上面所得到的式子就确定了所求的功：$|\delta\Phi|$这个量就是由于δn个分子的溶解所可能作的极大功；这个量同时也是为了从濃度c的溶液中分离出δn个被溶质分子来所必須耗費的极小功。

現在要計算在恒压下的溶解过程中所吸收的热量δQ_P已經沒有困难（如果$\delta Q_P<0$，那末这表示热量被释放出来）。在恒压下进行的过程中所吸收的热量等于焓的改变（§14）。从另一方面来讲，因为

$$W=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P,$$

所以我們有①：

$$\delta Q_P=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta\Phi}{T}\right)_P. \tag{89.4}$$

把(89.2)式代入上式，我們就求出所求的热量：

① 在恒体积下所进行的过程中所吸收的热量的类似公式是：

$$\delta Q_V=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta F}{T}\right)_V \tag{89.4a}$$

[因为在这种情形下，$\delta Q_V=\delta E$，而$E=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V$]。

$$\delta Q_P = kT^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{89.5}$$

溶解过程的热效应就是以这种方式同溶解度对温度的依赖关系联系起来。我們看到：δQ_P 直截正比于 δn；因此这个公式也适用于任何有限量的物质(当然是在溶液保持为弱溶液的范围內)的溶解过程。溶解 n 个分子时所吸收的热量等于

$$Q_P = kT^2 n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{89.6}$$

我們再来确定在溶解过程中体积的改变，即純被溶质的体积及其所溶入的溶剂的体积二者之和与溶液的体积之間的差。我們来計算由于溶解 δn 个分子所引起的体积改变 δV。体积是热力势对压强的微商。因此体积的改变就等于在該过程中热力势的改变对压强的微商，即

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi. \tag{89.7}$$

从(89.2)把 $\delta\Phi$ 代入，我們就求出：

$$\delta V = -kT \delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln c_0. \tag{89.8}$$

在結束这一节的时候，应当指出：公式(89.6)是符合勒夏忒列原理的。例如我們假設：δQ_P 是負的，即在溶解过程中热量被釋放出来。我們来考虑飽和溶液；如果使它冷却，那末根据勒夏忒列原理，溶解度必然升高到使得溶解继續进行。这时热量被釋放出来，即系統对于使它离开平衡状态的冷却过程好像具有反作用一样。从(89.6)也可以得出同样的結論，因为在这种情形下 $\frac{\partial \ln c_0}{\partial T}$ 是負的。类似的討論也可以证明公式(89.8)同勒夏忒列原理是一致的。

习 題

1. 試求出在形成飽和溶液时所可能产生的极大功。

解 在溶解前，純溶剂的热力势是 $N\mu_0$，純被溶质的热力势是 $n\mu_0'$。整个系統的热力势是

$$\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu_0'.$$

在溶解后的热力势是

$$\Phi_2 = N\mu_0 + nkT\ln\frac{n}{eN} + n\psi.$$

极大功是

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nkT\ln\frac{n}{eN} + n(\mu_0' - \psi) = nkT\ln\frac{ec_0}{c},$$

（把 (89.2)式进行积分也可以得到这个量）。如果形成飽和溶液，即 $c = c_0$，$n = Nc = Nc_0$，那末

$$R_{\max} = nkT = Nc_0kT.$$

2. 試求出为了从濃度为 c_1 的溶液中分离出一部分溶剂来以使溶液的濃度达到 c_2 所必須作的极小功。

解 在分离以前，溶液的热力势是

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1kT\ln\frac{c_1}{e} + Nc_1\psi$$

（被溶质的分子数是 Nc_1；N 是溶剂原来的分子数）。为了使溶液的濃度达到 c_2，必須从其中分离出 $N\left(1-\frac{c_1}{c_2}\right)$个溶剂分子。剩下的溶液的热力势和被分离出来的溶剂的热力势二者之和为

$$\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1kT\ln\frac{c_2}{e} + Nc_1\psi.$$

极小功是

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1kT\ln\frac{c_2}{c_1}.$$

§ 90. 被溶质的相互影响

我們来考虑两种不同物质在同一溶剂中的弱溶液。假如这两种物质的每一种单独溶解时的溶解度（它們的飽和溶液的濃度）各为 c_{01} 和 c_{02}①，那末这两种物质彼此同时存在时的溶解度可設为：

① 自然应当假設：飽和溶液也还是很弱的，以致我們的全部公式仍旧适用。

$c_{01}'=c_{01}+\delta c_{01}$ 和 $c_{02}'=c_{02}+\delta c_{02}$。我們来确定 δc_{01} 和 δc_{02} 之間的关系。

要解决这个問題，显然在热力势中必須考虑那些同时包含这两种被溶质的濃度的項。这样的項是在二次項之中。根据(85.4)，两种物质的溶液的热力势精确到二次項时等于

$$\Phi=N\mu_0+n_1kT\ln\frac{n_1}{eN}+n_2kT\ln\frac{n_2}{eN}+n_1\psi_1+n_2\psi_2+$$
$$+\frac{n_1^2}{N}\frac{\beta_{11}}{2}+\frac{n_2^2}{N}\frac{\beta_{22}}{2}+\frac{n_1n_2}{N}\beta_{12}.$$

两种被溶质的化学势各为:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1'&=\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}=kT\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11}+c_2\beta_{12},\\ \mu_2'&=\frac{\partial\Phi}{\partial n_2}=kT\ln c_2+\psi_2+c_1\beta_{12}+c_2\beta_{22}\end{aligned}\right\}\tag{90.1}$$

$\left(c_1=\frac{n_1}{N},\quad c_2=\frac{n_2}{N}\right)$。設 μ_{01}' 和 μ_{02}' 为純被溶质的化学势。溶解度 c_{01} 和 c_{02} 由每一种純被溶质同在溶液中的該种被溶质处于平衡的条件来确定，即

$$\left.\begin{aligned}\mu_{01}'&=kT\ln c_{01}+\psi_1+c_{01}\beta_{11},\\ \mu_{02}'&=kT\ln c_{02}+\psi_2+c_{02}\beta_{22}.\end{aligned}\right\}\tag{90.2}$$

而溶解度 c_{01}' 和 c_{02}' 則由平衡条件

$$\left.\begin{aligned}\mu_{01}'&=kT\ln c_{01}'+\psi_1+c_{01}'\beta_{11}+c_{02}'\beta_{12},\\ \mu_{02}'&=kT\ln c_{02}'+\psi_2+c_{02}'\beta_{22}+c_{01}'\beta_{12}\end{aligned}\right\}\tag{90.3}$$

来确定。

从(90.3)中把(90.2)逐項减去，并认为溶解度的改变很小($\delta c_{01}\ll c_{01}$，$\delta c_{02}\ll c_{02}$)，我們就近似地求出:

$$kT\frac{\delta c_{01}}{c_{01}}=-c_{02}\beta_{12},\quad kT\frac{\delta c_{02}}{c_{02}}=-c_{01}\beta_{12},$$

因为 $\ln c_{01}'-\ln c_{01}\cong\frac{\delta c_{01}}{c_{01}}$，并且对于 δc_{02} 有类似的关系式。由此

我們求出:

$$\delta c_{01}=\delta c_{02}, \tag{90.4}$$

即两种物质的溶解度的改变彼此相等。

类似地可以确定出两种被溶质彼此同时存在时的飽和蒸气压的改变。設 P_1 和 P_2 为两种被溶质各以濃度 c_1 和 c_2 单独溶解时的飽和蒸气压; 設 $P_1'=P_1+\delta P_1$ 和 $P_2'=P_2+\delta P_2$ 为这两种被溶质仍各以濃度 c_1 和 c_2 同时存在于溶液中时的蒸气压。两种被溶质在蒸气状态的化学势为 $kT\ln P_1+\chi_1(T)$ 和 $kT\ln P_2+\chi_2(T)$。因此压强 P_1 和 P_2 由关系式

$$\left.\begin{aligned} kT\ln P_1+\chi_1(T)&=kT\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11},\\ kT\ln P_2+\chi_2(T)&=kT\ln c_2+\psi_2+c_2\beta_{22}.\end{aligned}\right\} \tag{90.5}$$

来确定，而 P_1' 和 P_2' 由关系式

$$\left.\begin{aligned} kT\ln P_1'+\chi_1&=kT\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11}+c_2\beta_{12},\\ kT\ln P_2'+\chi_2&=kT\ln c_2+\psi_2+c_2\beta_{22}+c_1\beta_{12}\end{aligned}\right\} \tag{90.6}$$

来确定。

从(90.6)把(90.5)逐項减去，并认为压强的改变 δP_1 和 δP_2 很小，我們就求出:

$$kT\frac{\delta P_1}{P_1}=c_2\beta_{12},\quad kT\frac{\delta P_2}{P_2}=c_1\beta_{12},$$

由此得出

$$\frac{\delta P_1}{\delta P_2}=\frac{P_1c_2}{P_2c_2}. \tag{90.7}$$

因此，飽和蒸气压的相对改变 $\frac{\delta P_1}{P_1}$ 和 $\frac{\delta P_2}{P_2}$ 反比于其相应的濃度 c_1 和 c_2。

§91. 强电解质溶液

强电解质就是在溶液中几乎完全离解成离子的物质；在前节

中所用的把热力学函数按濃度的冪次展开的方法对于强电质溶液这种重要情形来說变得完全不适用了。离子間的庫侖相互作用随距离緩慢地下降，这使得在展开式中出現比濃度的二次冪較低冪次的项$\left(\text{实际上是}\frac{3}{2}\text{次冪}\right)$。

很容易看出：寻求强电解质的稀溶液的热力学函数的問題，可以归結为几乎完全电离的理想气体的問題，这种情形已經在 § 74 中討論过了。为了理解这一点，我們从确定自由能的統計学基本方程式(31.5)出发。我們分两步来求出配分函数中的积分。首先我們对溶剂粒子的坐标和动量进行积分。于是配分函数取

$$\int e^{-\frac{F(p,q)}{kT}}d\Gamma$$

的形式，式中积分只遍及被溶质粒子的相空間，而 $F(p,q)$ 是由溶剂和加入的离子一起构成的系統的自由能，而以离子的坐标和动量作为給定的参量。我們从电动力学知道：放在媒质中的电荷系統的自由能(在媒质的給定体积和溫度下)可以从电荷在自由空間中的能量求出来，只要把电荷的每一个乘积都用媒质的介电常数 ε 除一下就行了①。因此在推导溶液的自由能的最后表达式时，其余的計算就像在 § 74 中所进行的一样。

因此根据(74.12)，强电解质溶液的自由能中所待求的那部分貢献由下式給出：

$$-\frac{2e^3}{3\varepsilon^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{\pi}{kTV}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}},$$

式中求和遍及溶液中所有类型的离子，并且 a 类粒子的数目用 n_a 来代表，以同这一章的符号一致。在給定的压力和溫度下，上式也

① 这种陈述暗含着离子間的距离比分子的尺度大得多的意思。但是我們从 § 74 知道：在这里所考虑的近似中，正是这样的距离才有貢献。

代表对热力势的貢献。如果我們用 $V\cong Nv$ 来引入溶剂的克分子体积 $v(P,T)$，那末我們就可以把溶液的热力势写成形式

$$\Phi=N\mu_s+\sum_a n_a kT\ln\frac{n_a}{eN}+\sum_a n_a\psi_a-$$

$$-\frac{2e^3}{3\varepsilon^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{\pi}{NvkT}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (91.1)$$

我們可以从这个式子用通常的法则推导出电解质溶液的任何热力学性质。

例如，如果我們要計算滲透压，那末我們可以写出溶剂的化学势：

$$\mu=\mu_0-\frac{kT}{N}\sum_a n_a+\frac{e^3}{3\varepsilon^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{\pi}{vkT}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{N}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (91.2)$$

因此我們可以用像 §86 中一样的方法求出（在純溶剂的边界上的）滲透压为：

$$\Delta P=\frac{kT}{V}\sum_a n_a-\frac{e^3}{3\varepsilon^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{\pi}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\sum n_a z_a^2}{V}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (91.3)$$

溶液的焓为：

$$W=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P=$$

$$=Nw_0-T^2\sum_a n_a\frac{\partial}{\partial T}\frac{\psi_a}{T}+$$

$$+\frac{2e^3}{3}\left(\frac{\pi}{kN}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\varepsilon^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}v^{\frac{1}{2}}}\right). \qquad (91.4)$$

由这个式子我們可以求出“溶解热” Q，所謂溶解热就是当我們把大量的溶剂（在恒定的 P 和 T 下）加到溶液中去以致濃度趋近于 0 时所释放出来的热量。在这个过程中释放出来的热量由焓的改变

来确定。在(91.4)中綫性依賴于粒子数的项显然对我們所求的差沒有貢献，因此我們得到：

$$Q=\frac{2e^3}{3}\left(\frac{\pi}{kN}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{\frac{3}{2}}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\varepsilon^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}v^{\frac{1}{2}}}\right). \tag{91.5}$$

上面所得到的公式能够适用的唯一条件是濃度足够小。电解质很强这一假設正是表示正、負离子間的吸引能量必須总是小于kT。因此，在比分子尺度大得多的距离下，相互作用能必須比kT小得多，因而

$$n\ll\left(\frac{\varepsilon kT}{z^2e^2}\right)^3$$

这一条件(參看(74.2)式)就同溶液必須很稀的条件一样。

习　　題

試求出强电解质的溶解度（假設很小）由于加入一定量的另一种电解质(这种电解质的离子沒有一种同原来电解质的离子一样)而引起的改变。

解　强电解质的溶解度(即飽和溶液的濃度)由下列方程式所确定：

$$\mu_{固态}(P,T)=\sum_a \nu_a\mu_a=kT\sum_a \nu_a\ln\frac{n_a}{N}+\sum_a \nu_a\psi_a-$$
$$-\frac{e^3}{N\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{vkT}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\sum_a \nu_a z_a^2\right)\left(\sum_b n_b z_b^2\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1}$$

式中$\mu_{固态}$是固态純电解质的化学势，ν_a是电解质的一个分子中a类离子的数目。如果我們把其它离子加到溶液中去，那末，因为和式$\sum_b n_b z_b^2$必須包括所有出现在溶液中的离子，所以原来离子的化学势将由于这个和式的改变而改变。如果我們用$n_a/N=\nu_a c_0$来定义溶解度c_0，那末我們就可以在恒定的P和T下把(1)式进行变分来求出它的改变：

$$\delta c_0=\delta\frac{\pi^{1/2}e^3\left(\sum_b n_b z_b^2\right)}{2\varepsilon^{\frac{3}{2}}v^{1/2}(kT)^{\frac{3}{2}}N^2\sum_a \nu_a}.$$

变分中的和式只包括被加进去的离子类型。应当注意：在我們所考虑的情况下，溶解度是增加的。

§ 92. 理想气体的混合物

热力学量(例如，能量、熵等)的可加性只在物体各部分之間的相互作用可以忽略不計时才能成立。因此，对于几种物质的混合物——例如，几种液体的混合物，热力学量并不等于混合物各个組分的热力学量之和。

例外的情形是理想气体的混合物，因为根据定义，它們的分子之間的相互作用是可以忽略不計的。例如，这样的混合物的熵，等于构成混合物的每一种气体的熵之和，而每一种气体的体积就好像其它的气体都不存在而等于整个系統的体积，每一种气体的压强就等于該种气体在混合物中的分压强。第 i 种气体的分压强 P_i 可以用整个混合物的压强 P 来表示如下：

$$P_i=\frac{N_ikT}{V}=\frac{N_i}{N}P, \tag{92.1}$$

式中 N 是混合物中的分子总数，N_i 是第 i 种气体的分子数。因此根据(42.7)，两种气体的混合物的熵等于

$$S=N_1k\ \ln\frac{eV}{N_1}+N_2k\ \ln\frac{eV}{N_2}-N_1f_1'(T)-N_2f_2'(T), \tag{92.2}$$

或根据(42.8)，等于

$$\begin{aligned}S=&-N_1k\ln P_1-N_2k\ln P_2-N_1\chi_1'(T)-N_2\chi_2'(T)=\\&=-(N_1+N_2)k\ln P-N_1k\ln\frac{N_1}{N}-N_2k\ln\frac{N_2}{N}-\\&-N_1\chi_1'(T)-N_2\chi_2'(T).\end{aligned} \tag{92.3}$$

混合物的自由能根据(42.4)等于

$$F=-N_1kT\ \ln\frac{eV}{N_1}-N_2kT\ \ln\frac{eV}{N_2}+N_1f_1(T)+N_2f_2(T). \tag{92.4}$$

类似地，对于热力势 Φ 我們可以用(42.6)求出：

$$\Phi = N_1kT\ln P_1 + N_2kT\ln P_2 + N_1\chi_1(T) + N_2\chi_2(T) =$$

$$= N_1(kT\ln P + \chi_1) + N_2(kT\ln P + \chi_2) + N_1kT\ln\frac{N_1}{N} +$$

$$+ N_2kT\ln\frac{N_2}{N}. \tag{92.5}$$

由这个式子可以看出: 混合物中两种气体的化学势各等于

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= kT\ln P_1 + \chi_1 = kT\ln P + \chi_1 + kT\ln\frac{N_1}{N},\\ \mu_2 &= kT\ln P_2 + \chi_2 = kT\ln P + \chi_2 + kT\ln\frac{N_2}{N},\end{aligned}\right\} \tag{92.6}$$

即每一种气体的化学势所具有的形式就像压强为 P_1 或 P_2 的純气体的化学势一样。

应当注意: 气体混合物的自由能(92.4)具有形式

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T),$$

式中 F_1, F_2 是第一种和第二种气体的自由能作为粒子数、体积和温度的函数; 至于对于热力势则类似的关系式不再成立: 混合物的热力势 Φ 具有形式

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1kT\ln\frac{N_1}{N} + N_2kT\ln\frac{N_2}{N}.$$

我們假設: 有两种不同的气体: 粒子数各为 N_1 和 N_2, 各处于体积为 V_1 和 V_2 的容器中, 但具有同样的温度和同样的压强。然后把两个容器联結起来, 因而气体被混合在一起。混合物的体积是 V_1+V_2, 而压强和温度自然仍旧保持不变。但是这时熵却发生变化: 在混合以前, 两种气体的熵等于它們的熵之和:

$$S_0 = N_1k\ln\frac{eV_1}{N_1} + N_2k\ln\frac{eV_2}{N_2} - N_1f_1'(T) - N_2f_2'(T).$$

混合以后的熵根据(92.2)是

$$S = N_1k\ln\frac{e}{N_1}(V_1+V_2) + N_2k\ln\frac{e}{N_2}(V_1+V_2) -$$

$$-N_1f_1'(T)-N_2f_2'(T).$$

熵的改变是

$$\Delta S=S-S_0=N_1k\ \ln\frac{V_1+V_2}{V_1}+N_2k\ \ln\frac{V_1+V_2}{V_2};$$

因为在同样的压强和温度之下体积正比于粒子数，所以

$$\Delta S=N_1k\ \ln\frac{N}{N_1}+N_2k\ \ln\frac{N}{N_2}. \tag{92.7}$$

这个量是正的，即熵在混合以后是增加的；由于过程显然是不可逆的，所以这是理所当然的。ΔS 这个量被称为混合熵。

假如两种气体是相同的，那末容器联結后的熵就会是：

$$S=(N_1+N_2)k\ \ln\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}-(N_1+N_2)f'(T),$$

但是因为$\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}=\frac{V_1}{N_1}=\frac{V_2}{N_2}$(由于压强和温度都相等)，所以熵的改变就会等于零。

因此，熵在混合过程中的改变正是由于被混合的气体的分子不同之故。这相当于这样一个事实：如果要把一种气体的分子同另一种气体的分子重新区分开来，就必須耗費一定的功。

§93. 同位素混合物

不同的同位素（在任何聚集态）的混合物是一种特殊的“溶液”。为了簡单明确起見，我們在下面只討論同一种元素的两种同位素的混合物，虽然这同样的結果也适用于任何种数同位素的混合物以及分子由不同的同位素所构成的复杂物质(化合物)。

在經典力学中，同位素粒子的不同只在于它們的质量不同；至于不同同位素原子的相互作用的規律則是完全一样的。这种情况，使得我們能够把混合物的热力学量非常簡单地用純同位素的热力学量表示出来。在計算混合物的配分函数时不同之处主要只

在于：不是像在純物质的情形一样用 $N!$ 去除相空間的体积元，而是必須用混合物的两种組分粒子数的阶乘之积 $N_1!\,N_2!$ 去除相空間的体积元。这就使得在自由能中出現附加項

$$N_1kT\ \ln\frac{N_1}{N}+N_2kT\ \ln\frac{N_2}{N}$$

(式中 $N=N_1+N_2$)，这两項相当于在 § 92 气体混合物的情形中所討論过的“混合熵”。

同样的項也出現于混合物的热力势中，后者可以写成形式

$$\Phi=N_1kT\ \ln\frac{N_1}{N}+N_2kT\ \ln\frac{N_2}{N}+N_1\mu_{01}+N_2\mu_{02}. \quad (93.1)$$

在这里 μ_{01}，μ_{02} 是每一种純同位素的化学势；它們之間只相差一个乘以溫度的常数：

$$\mu_{01}-\mu_{02}=-\frac{3}{2}kT\ \ln\frac{m_1}{m_2}, \quad (93.2)$$

式中 m_1，m_2 是两种同位素的原子质量(这个差是由于在配分函数中对原子的动量进行积分而产生的；在气体的情形中，(93.2)式就簡单地是化学常数之差乘以 kT)。

化学势之差(93.2)对于給定物质所有的相都是一样的。因此相平衡方程式(两相的化学势相等的条件)对于不同的同位素是相同的。例如，可以肯定：在經典近似下，不同的純同位素的飽和蒸气压是一样的。

只有当物质可以用經典統計来描述时情况才这样簡单。在量子理論中，由于分子的振动能級和轉动能級的不同、原子核自旋的不同等等，同位素之間的区别要深刻得多。

但是重要的是：即使在热力学量中考慮到一次修正項($\hbar^2$ 項；参看 § 33) 时，混合物的热力势仍旧可以写成形式 (93.1)。事实上，这些修正項具有和式的形式，并且每一項只包含一个原子的质量(参看自由能的公式(33.15))。因此可以把和式中的这些項这

样归并起来：以使它們被包括在化学势 μ_{01} 和 μ_{02} 中；結果公式(93.1)(当然不是(93.2))仍旧有效。

应当注意到：熱力势(93.1)形式上和任意两种气体的混合物的热力势(§92)一样。具有这种性质的混合物称为理想混合物。因此同位素混合物在精确到包含 $\hbar^2$ 数量級的項在内是理想的。在这种意义下，同位素混合物是一种特殊情形，因为不同物质(不是同位素)的凝聚态混合物只有在非常粗糙的近似下才是理想的。

在公式(93.1)能够适用的范圍內，可以对同位素的凝聚态混合物上面的同位素蒸气压作出一些結論。这个混合物的两种組分的化学势等于

$$\mu_1 = kT\ \ln\ c_1 + \mu_{01},$$
$$\mu_2 = kT\ \ln\ c_2 + \mu_{02}.$$

(式中 $c_1 = \dfrac{N_1}{N}$，$c_2 = \dfrac{N_2}{N}$ 为同位素濃度。)令它們等于在气相中的化学势(具有形式 $kT\ \ln P_1 + \chi_1(T)$ 和 $kT\ \ln P_2 + \chi_2(T)$)，我們就求出蒸气的分压强为：

$$P_1 = P_{01}c_1,\ P_2 = P_{02}c_2, \tag{93.3}$$

式中 P_{01} 和 P_{02} 表示每一种純同位素(在給定溫度下)的蒸气压。因此两种同位素的蒸气分压强正比于它們在凝聚态混合物中的濃度。

至于純同位素的飽和蒸气压，則如上面所指出的，在經典近似下，$P_{01} = P_{02}$。在考虑到量子效应时，它們之間出現差別。这种差别不可能以普遍的形式对于任何物质計算出来。这样的計算只可能对单原子元素(稀有气体)来进行而精确到 $\hbar^2$ 項(Herzfeld, Teller, 1938)*。

* 譯者注：K. F. Herzfeld, E. Teller, *Phys. Rev.*, 54, 912(1938).

对液相热力势的修正项可由公式(33.15)[1]来确定；对于一个原子来讲，我們得到化学势

$$\mu=\mu_{經}+\frac{h^2}{24mkT}\overline{F^2},$$

式中

$$\overline{F^2}=\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2}+\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2}+\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2}$$

是在液体中从其它原子作用到一个原子上的力的均方值。至于气体的化学势，則仍旧等于其經典的表达式，因为气体的粒子(原子)間的相互作用是可以忽略不計的。令液体和气体的化学势相等，我們就求出对蒸气压的經典值的修正項，而我們所感兴趣的两种同位素的蒸气压之差等于

$$P_{01}-P_{02}=P_0\frac{h^2\overline{F^2}}{24(kT)^2}\left(\frac{1}{m_1}-\frac{1}{m_2}\right), \tag{93.4}$$

式中 P_0 是 P_{01} 和 P_{02} 的共同的經典值。我們看到：这个差由两种同位素的原子质量倒数之差来确定，并且輕同位素的蒸气压大于重同位素的蒸气压。

§ 94. 在濃溶液上面的蒸气压

現在我們来考虑溶液同它上面的蒸气之間的平衡，一般来讲，这时蒸气也是由两种物质构成的。我們所考虑的溶液可以是弱溶液，也可以是强溶液，即溶液中两种物质的含量可以是任意的。順便提醒一下：在 § 87 中所得到的結果是只适用于弱溶液的。

因为溶液和蒸气彼此处于平衡，所以两种組分在溶液中和在蒸气中的化学势 μ_1 和 μ_2 彼此相等。如果用 N_1^p 和 N_2^p 表示两种

[1] 我們再一次利用这样一点：加到两个不同的热力势上的微小增量用相应的变量来表示时是彼此相等的(§15)。

物质在溶液中的粒子数，那末对于溶液来讲，我們可以把恒等式(24.14)写成形式

$$d\Omega=-N_1^p d\mu_1-N_2^p d\mu_2-S^p dT-PdV^p. \qquad (94.1)$$

在这里 S^p 和 V^p 是溶液的熵和体积；温度 T 和压强 P 对于溶液和蒸气来讲是相同的。

我們假設：溶液上面的蒸气是这样稀薄，以致可以把它看成是理想气体；即蒸气的压强很低。由于这种理由，在(94.1)中我們忽略掉正比于 P 的各項，即忽略掉 PdV 和 $d\Omega$。我們首先在恒溫下来考慮所有的微商。于是我們从(94.1)得到：

$$N_1^p d\mu_1+N_2^p d\mu_2=0. \qquad (94.2)$$

另一方面，对于气态的相来讲，

$$\mu_1^r=kT\ln P_1+\chi_1(T),$$
$$\mu_2^r=kT\ln P_2+\chi_2(T).$$

在这里 P_1 和 P_2 是蒸气的两种組分的分压强。把这两个式子(在 $T=$常数下)进行微分，我們求出：

$$d\mu_1^r=kTd\ln P_1,\quad d\mu_2^r=kTd\ln P_2.$$

以此代入(94.2)，我們得到：

$$N_1^p d\ln P_1+N_2^p d\ln P_2=0. \qquad (94.3)$$

我們引入溶液的濃度 ξ 来表示第一种組分的粒子数对粒子总数之比：

$$\xi=\frac{N_1^p}{N_1^p+N_2^p},$$

并且以类似的方式引入蒸气的濃度 x。分压强 P_1 和 P_2 各等于蒸气的总压强 P 与相应的組分的濃度的乘积，即 $P_1=xP$，$P_2=(1-x)P$。把所有这些代入(94.3)，并用溶液中的粒子总数 $N=N_1^p+N_2^p$ 去除这个方程式，我們就求出：

$$\xi d(\ln Px)+(1-\xi)d[\ln P(1-x)]=0.$$

由此得出

$$d(\ln P)=\frac{x-\xi}{x(1-x)}dx,$$

即

$$\xi=x-x(1-x)\frac{\partial(\ln P)}{\partial x}. \qquad (94.4)$$

这个方程式把溶液和蒸气的濃度同蒸气压对蒸气濃度的依賴关系联系起来。

如果考慮这些量对溫度的依賴关系，那末还可以得到一个普遍的关系式。我們来对一种組分例如第一种組分写出蒸气中和溶液中化学势相等的条件:

$$\mu_1^{\Gamma}=\frac{\partial\Phi^{p}}{\partial N_1^{p}}.$$

用T除等式两边，并注意到相对于粒子数的微商是在恒溫下来取的，我們就可以写出:

$$\frac{\mu_1^{\Gamma}}{T}=\frac{\partial}{\partial N_1^{p}}\frac{\Phi^{p}}{T}.$$

現在我們来取等式两边相对于溫度的全微商。同时在足够精确的程度下可以认为：凝聚相(溶液)的热力势是不依賴于压强的。再注意到对溫度的偏微商是

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}=-\frac{1}{T^2}\left(\Phi-T\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)=-\frac{W}{T^2},$$

我們就得到下列关系式:

$$kT^2\frac{\partial\ln P_1}{\partial T}=w_1^{\Gamma}-\frac{\partial W^{p}}{\partial N_1^{p}}. \qquad (94.5)$$

在这里w_1^{Γ}是第一种物质的蒸气的分子焓；而微商$\frac{\partial W^{p}}{\partial N_1^{p}}$表示当把这种物质的一个分子加到溶液中去时溶液的焓的改变。因此(94.5)式的右边表示当第一种物质的一个粒子从溶液过渡到蒸气中去时

所吸收的热量。在第二种物质不出現时，关系式(94.5)变成通常的克拉珀龙-克劳修斯方程式：

$$kT^2\frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T}=w_1^{\text{г}}-w_1^{\text{ж}},$$

式中 P_{10} 是純的第一种物质的蒸气压，$w_1^{\text{ж}}$ 是它在液态的分子焓。把这个方程式从(94.5)中逐項减去，最后我們就得到下列关系式：

$$kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{P_1}{P_{10}}=-q_1, \tag{94.6}$$

式中用 $q_1=\frac{\partial W^{\text{p}}}{\partial N_1^{\text{p}}}-w_1^{\text{ж}}$ 来表示分子的“溶解热”，即一个粒子从液态的第一种物质过渡到溶液中去时所吸收的热量。自然，对于第二种物质也可以写出同样的关系式。

§ 95. 溶液的热力学不等式

在 § 21 中已經证明：物体只能够在滿足一定条件——所謂热力学不等式——的状态下存在。但是我們所推导出来的这些条件是針对由相同粒子所构成的物体的。現在我們来对溶液进行类似的研究，并且只限于考慮只有两种物质的混合物的情形。

在 § 21 中我們用来作为平衡条件的，不是整个封閉物体的熵为极大，而是一个等效的条件，这个等效的条件所要求的是：使物体的任一小部分从平衡状态改变到其它任何相邻状态所必需的极小功大于 0。

現在我們也用类似的方式来进行。我們从溶液中划分出一小部分；其中的溶剂和被溶质的粒子数設为 N 和 n。在平衡状态，这一部分的溫度、压强和濃度等于这些量在溶液的其余部分（起着“外界媒质”的作用）的值。要使我們所划分出来的（包含一定数目 N 个溶剂粒子的）这一小部分所具有的溫度、压强和被溶质粒子数各与它們的平衡值相差微小的（但不是无限小的）量 δT, δP 和 δn,

必需作一定的功，現在我們来求这种功的极小值。

极小功是在过程可逆地进行时所耗費的。这时由外源所作的功等于系統能量的改变，即

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(沒有角标的量是属于所选定的这一小部分的，有角标 0 的量是属于系統的其余部分的)。从热力学恒等式把 δE_0 的表达式代入，

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu_0' \delta n_0,$$

式中 μ_0' 是在媒质中的被溶质的化学势；溶剂的粒子数在所考虑的过程中不发生变化，因而对于溶剂的类似的一项沒有必要写出[①]。由过程的可逆性，可以得出：$\delta S_0 = -\delta S$，而由整个溶液的总体积和被溶质总量都守恒，又有：$\delta V = -\delta V_0$，$\delta n = -\delta n_0$。把这些量代入上式，我們就求出所求的极小功的最后的表达式：

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n. \tag{95.1}$$

由此可見，作为平衡条件，我們可以要求对于溶液的任何一小部分来讲必須滿足不等式

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n > 0. \tag{95.2}$$

像在 § 21 中一样，以后我們将省略掉各变分(各量对其平衡值的偏离)的系数的角标0；我們所指的总是这些系数在平衡状态的值。

我們把 δE 按 δV，δS 和 δn 的冪次展开成級数(把 E 看成是 V，S 和 n 的函数)。取到二次項为止，

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{\partial E}{\partial n}\partial n + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \right.$$

---

① 媒質的热力学恒等式(在恒定的 N 下)为

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 + \mu_0' dn_0.$$

因为可以把媒質的 T_0, P_0, μ_0' 这些量认为是常数，所以把这个恒等式进行积分后，所給出的 E_0, S_0, V_0, n_0 这些量的有限小改变之間的关系式仍具有同样的形式。

注意不要把 μ_0' 同純被溶质的化学势混淆起来！

$$+\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial n}\delta S\delta n+$$
$$+2\frac{\partial^2 E}{\partial V\partial n}\delta V\delta n\Bigg].$$

但是

$$\frac{\partial E}{\partial V}=-P,\quad \frac{\partial E}{\partial S}=T,\quad \frac{\partial E}{\partial n}=\mu'.$$

因此，代入(95.2)后，一次項都被消去，因而我們得到：

$$2\delta R_{\min}=\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2+\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+$$
$$+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial n}\delta S\delta n+2\frac{\partial^2 E}{\partial V\partial n}\delta V\delta n>0. \tag{95.3}$$

由二次型的理論我們知道：要使具有三个变量(在这里所考虑的情形下是 δS, δV 和 δn)的二次型总是大于 0，它的系数必須滿足三个条件，对于(95.3)中的二次型来讲这三个条件的形式为

$$\begin{vmatrix}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\partial n}\\ \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial n}\\ \frac{\partial^2 E}{\partial n\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n\partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\end{vmatrix}>0,$$

$$\begin{vmatrix}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\partial S}\\ \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\end{vmatrix}>0,\quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}>0. \tag{95.4}$$

把 E 对 V, S, n 的微商的值代入这些条件，就可以把它們写成形式

$$\begin{vmatrix}\frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n}\\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n}\\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n}\end{vmatrix}<0,\qquad \begin{vmatrix}\frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S}\\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S}\end{vmatrix}<0,\qquad \frac{\partial T}{\partial S}>0.$$

每一个微商是在 V, S, n 三个变量中的其余两个保持恒定的条件下来取的。这些行列式都是雅科俾式:

$$\frac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(V,S,n)}<0,\quad \left(\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)}\right)_n<0,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n}>0. \qquad (95.5)$$

这三个条件中的第二个和第三个給出我們已經知道的不等式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n}<0 \text{ 和 } C_v>0.$$

至于第一个条件,则可以用下列方式来进行变换:

$$\frac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(V,S,n)}=\frac{\dfrac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(P,T,n)}}{\dfrac{\partial(V,S,n)}{\partial(P,T,n)}}=\frac{\left(\dfrac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}{\left(\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}\right)_n}<0.$$

因为根据(95.5)中的第二个条件,上式中的分母小于0,所以必須有:

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}>0. \qquad (95.6)$$

用濃度 $c=\dfrac{n}{N}$ 来代替 n, 我們就求出(因为 N 是常数)

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T}>0. \qquad (95.7)$$

因此,除不等式 $\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c}<0$ 和 $C_v>0$ 以外,在溶液中还必須滿足不等式(95.7)。

应当注意:对于弱溶液来讲,$\dfrac{\partial\mu'}{\partial c}=\dfrac{kT}{c}$,因此不等式(95.7)总是滿足的。

需要作特殊考虑的是

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T}=0 \qquad (95.8)$$

的情形。这样的状态称为溶液的临界点;关于这个观念的其它方

面将在下一节中討論。

条件(95.8)相当于(95.4)中的第一个行列式(三級行列式)变成0。在这种情形下，二次型(95.3)可能变成0(取决于$\delta S, \delta V, \delta n$的值)；为了要揭示出不等式(95.2)在什么条件下成立，必须研究在它的展开式中的更高次的項(参看§80)。

二次型(95.3)可以恒等地改写成形式

$$2\delta R_{\min}=\delta S\delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n}+\delta V\delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n}+\delta n\delta\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{S,V}=$$
$$=\delta S\delta T-\delta V\delta P+\delta n\delta\mu'. \tag{95.9}$$

当$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}=0$时，我們有：

$$\delta\mu'=\frac{\partial\mu'}{\partial T}\delta T+\frac{\partial\mu'}{\partial P}\delta P;$$

因此，如果δT和δP等于0，那末$\delta\mu'$也变成0，与此同时，整个(95.9)式也变成0①。因此要研究二次型变成0的情形，只要考慮在恒定的T和P下所发生的对平衡的偏离就够了。

但是对于这样的偏离来讲，可以把不等式(95.2)写成形式

$$\delta\Phi-\mu'\delta n>0.$$

在恒定的P和T下，把$\delta\Phi$按δn的冪次展开成級数，并注意到：$\frac{\partial\Phi}{\partial n}=\mu'$，我們就求出：

$$\frac{1}{2}\frac{\partial\mu'}{\partial n}\delta n^2+\frac{1}{6}\frac{\partial^2\mu'}{\partial n^2}\delta n^3+\frac{1}{24}\frac{\partial^3\mu'}{\partial n^3}\delta n^4+\cdots>0$$

(所有的微商都是在恒定的P和T下来取的)。如果$\frac{\partial\mu'}{\partial n}=0$，那末要使得这个不等式在所有的$\delta n$下都被滿足，除非是在$\delta n^3$的系数变成0、而同时$\delta n^4$的系数大于0的条件下才是可能的。

① 至于(95.4)中的第二式或第三式变成0的情形，則都是不可能的，因为这时其它两个条件显然也会被破坏(参看§80的末尾)。

因此在临界点，必須与等式(95.8)同时成立的还有：

$$\left(\frac{\partial^2\mu'}{\partial c^2}\right)_{P,T}=0, \tag{95.10}$$

$$\left(\frac{\partial^3\mu'}{\partial c^3}\right)_{P,T}>0. \tag{95.11}$$

(95.8)和(95.10)这两个等式在P, T, c的坐标系中确定一条曲綫(称为临界綫)。

但是必需强調指出：上述关于溶液中的临界点的討論，是以在§79中对純物质的临界点理論所作的保留条件为前提的：这些討論是以假設热力学量(作为c, V, T的函数)沒有奇异性为基础的；由于这一假設缺乏根据，所以我們也就不能肯定上面所得到的結果是否正确。

§96. 平衡曲綫

由相同粒子所构成的物体的状态决定于任意两个量(例如P和T)的值。

为了确定具有两种組分的系統(二元混合物)的状态，必須給定三个量——例如P, T和濃度。在这一节和下面几节中，我們把混合物的濃度定义为混合物中一种物质的含量对两种物质的总量之比，并用符号x来代表它(显然，x可以取从0到1的数值)。二元混合物的状态可以用三維坐标系中的一点来代表，这三个坐标軸表示这三个量的值(类似于在相同粒子所构成的系統中我們用P-T平面上的一点来代表它的状态)。

根据相律，一个二元組分的系統可以由不超过四个相互接触的相所构成。这时这种系統的自由度数对于两相来讲等于二，对于三相来讲等于一，而对于四相来讲等于零。因此，在三維坐标系中，代表两相彼此处于平衡的状态的諸点形成一个曲面；代表三相同

时存在的状态的諸点(三相点)則在一条曲綫上(称为三相点綫或三相綫);而代表四相同时存在的状态的点則只是一些孤立的点。

我們記得(§77):在只有一种組分的系統的情形中,两相处于平衡的状态是由 P, T 图上的一条曲綫来代表的;这条曲綫的每一点所确定的都是两相的压强和温度(根据平衡条件,它們在两相中是相同的)。而在曲綫两側的諸点則代表物体的均匀态。如果坐标軸所表示的是温度和体积,那末代表相平衡的是这样一条曲綫:在这条曲綫以內的諸点代表分离成两相的状态,这两相由 T=常数的水平綫同平衡曲綫的交点来代表。

对于混合物来讲,有类似的情况。如果坐标軸表示 P, T 和一种組分的化学势(即在相互接触的各相中具有相同数值的各量),那末代表两相平衡的是一个曲面:这个曲面的每一点所确定的都是处于平衡的两相的 P, T 和 μ。在三相同时存在的情形下,代表它們平衡的諸点(三相点)位于它們之中每两相的平衡曲面相交的曲綫上。

但是用 P, T, μ 来作为变量是不方便的,以后我們将用 P, T, x 这三个量作为自变量。用这些变量时,代表两相平衡的是一个曲面,这个曲面同 P=常数、T=常数这条直綫的两个交点代表相互接触的两相在給定的 P 和 T 下的状态(也就是說,确定了它們的濃度——两相中的濃度自然是不同的)。在这条直綫上位于这两个交点之間的諸点代表均匀物体不能稳定存在的状态,亦即两相分离(由两个交点所代表)的状态。因为曲面所代表的是两相彼此平衡,所以显然它必須是这样一个曲面,以使得它同任何一条平行于 x 軸的直綫的交点的数目都是偶数。

以后我們通常只利用二維的相图,而令其坐标軸代表 P 和 x 或 T 和 x;用这样的坐标可以画出平衡曲面同恒温或恒压的各平面相交的曲綫,这些曲綫我們称为平衡曲綫。

我們来討論平衡曲綫上两相中的濃度变成相同时的点。这时可能有两种情形：1)在这一点两相所有其余的性质也成为相同，即两相变成恒等的；2)在这一点継續存在两个不同的相。在第一种情形，这个点称为临界点；在第二种情形，我們称它为等濃度点*。

在临界点附近平衡曲綫具有如图 20 所示的形状，或者是临界点K为极小点的类似形状(横坐标代表x，纵坐标代表P或T；于是平衡曲綫相应地为平衡曲面同恒溫平面或恒压平面相交的曲綫)。在这条曲綫以內(阴影区域內)的諸点是分离成两相的状态；这两相中的濃度由平衡曲綫同相应的水平直綫的交点来确定。在K点两相重合；它們在这一点就是同一相，这可以从这一事实看出：在重合于K的两点之中，要从一点过渡到另一点，可以不必通过两相分离的阴影区域，而可以沿着阴影区域以外的任何路徑以連續相变的方式来实現的。

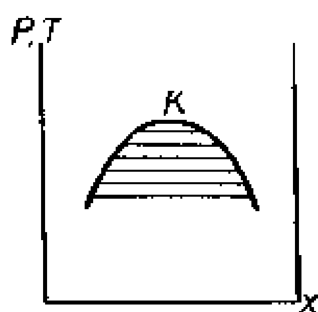


图　20

由图 20 可以看出，在临界点附近存在的是这样的状态：两相可以以任意接近的濃度x和$x+\delta x$在这个状态下处于平衡。对于这样的两相，平衡条件具有形式

$$\mu(P,T,x)=\mu(P,T,x+\delta x),$$

式中 μ 是混合物中一种組分的化学势。由此可以看出(参看(79.5—6)式)：在临界点必須满足条件

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{P,T}=0. \tag{96.1}$$

这个条件同条件(95.8)是恒等的；因此临界点的两种定义(这里的和 §95 中的)是等效的。必須注意：在(96.1)中，μ所指的是混合物的两种組分中任一种的化学势。虽然如此，但是在(96.1)中取这一个还是另一个化学势所得到的两个条件实际上是等效

的，这很容易证实，只要注意到：不論哪个化学势都是Φ相对于相应的粒子数的微商，而Φ又是两种粒子数的一次齐次函数。

显然，临界点在平衡曲面上形成一条曲綫(这在§95中也已經指出)。

在等濃度点附近，平衡曲綫具有如图21所示的形状(或者是等濃度点K为极小点的类似形状)。两条曲綫在极大点(或极小点)相切。两条曲綫之間的区域是两相分离的区域。在K点，彼此处于平衡的两相的濃度变成相同，但是两相仍继續以分离的形式存在。这是因为：要从在K点重合的两点中的任一点过渡到另一点，只能通过两相分离的区域来实現。像临界点一样，等濃度点也在平衡曲面上形成一条曲綫。

現在我們来考虑平衡曲綫在低濃度下(即混合物中一种物质比另一种少得多的情形，这时x接近于0或接近于1)的性质。

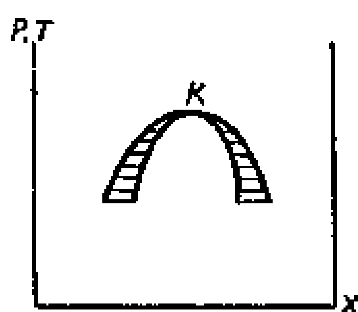


图 21

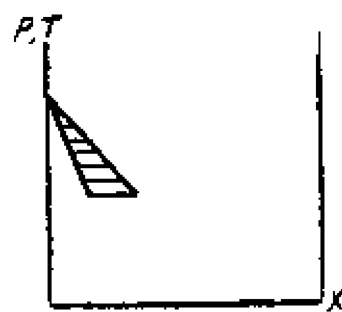


图 22

在§87中已經证明：在低濃度下(即弱溶液的情形)溶液和純物质的相平衡溫度(在同一压强下)之差正比于两相濃度之差。对于在同一溫度下的相平衡压强之差也有同样的关系。除此以外，在§88中还证明了(也是对于低濃度的情形)：两相中的濃度之比只依賴于P和T，因而在$x=0$附近的范圍內，这个比值可以认为是一个常数。

从所有这些考虑可以直接得出結論：在低濃度下，平衡曲綫具有如图22所示的形状，即由两条相交于纵坐标軸上的直綫所构

成(或者由两条方向朝上的类似直綫所构成)。在两条直綫之間的区域是两相分离的区域。在这两条直綫以上和以下的区域是一相和另一相的区域。

在这一节的开头已經指出：由两种組分所构成的系統可以包含三个相互接触的相。在三相点附近平衡曲綫的样子如图 23 所示。在平衡条件下，所有三相具有相同的压强和溫度。因此决定这三相的濃度的 A, B, C 三点位于与横坐标軸平行的同一直綫上。A 点所确定的是第一相在三相点的濃度，它是第一、第二两相的平衡曲綫 12 和第一、第三两相的平衡曲綫 13 的交点。类似地，B 点是第一、第二两相的平衡曲綫 12 和第二、第三两相的平衡曲綫 23 的交点，而 C 点是第二、第三两相的平衡曲綫 23 和第一、第三两相的平衡曲綫 13 的交点。自然，A, B, C 三点是 $P=$常数或 $T=$常数的平面同平衡曲面上三条曲綫的交点；在这三条曲綫中，我們把相当于 B 点的那一条曲綫称为三相点綫或三相綫。Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ 三个区域各为第一相、第二相、第三相的单相的状态。在直綫 ABC 以下、在两条 13 曲綫之間的区域是分离成第一、第三两相的区域，而在两条 12 曲綫之間和在两条 23 曲綫之間的区域(都在 ABC 以上)各为分离成第一、第二两相和第二、第三两相的区域。区域Ⅱ显然必須整个位于 ABC 以上（或整个位于 ABC 以下)。一般来讲，曲綫 12, 13, 23 以一定的角度在 A, B, C 三点相交，而不是以連續的方式从一条曲綫过渡到另一条。自然，曲綫 12, 13, 23 的方向并不必須像图 23 中所描繪的那样。重要的只在于：12 和 23 两条曲綫和曲綫 13 必須位于直綫 ABC 的不同的两侧。

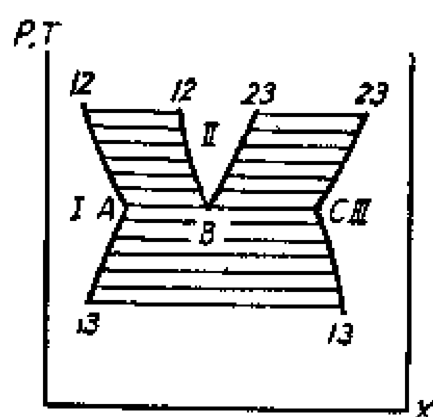


图 23

如果把平衡曲面上被我們所考虑过的这些特征曲綫中的任一

条投影到 P, T 平面上，那末这个投影就把这个平面分成两部分。在临界曲綫的情形下，投影到这两部分中的一个部分上的，是相当于两个不同的单相状态的諸点和相当于分离成这两相的状态的諸点。而投影到 P, T 平面的另一个部分上的諸点，则代表均匀的状态，同时在这些点的任何一点都不会发生两相分离的情况。在图 24 上虚綫表示临界曲綫在 P, T 平面上的投影。字母 a, b 代表两相。符号 a-b 所代表的是：投影到平面的这一部分上的諸点是两个单相的状态和两相彼此处于平衡的状态。符号 ab 所代表的是 a 和 b 两相在临界点以上合并而成的一个单相。

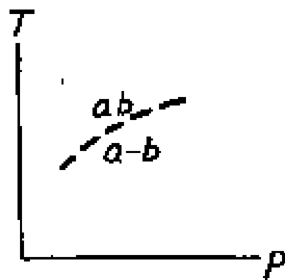


图 24

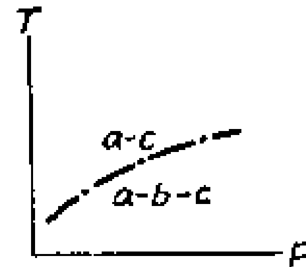


图 25

类似地，三相綫的投影也把 P, T 平面分成两部分。在图 25 上表示出投影到这两部分的是哪些点。符号 a-b-c 表示：投影到这一部分的点代表 a, b, c 三个单相的状态和分离成 a 和 b 或 b 和 c 两相的状态。

图 26 表示等濃度点曲綫的这种投影，图 27 表示純物质的相平衡曲綫(即 $x=0$ 或 $x=1$ 的各点)；后者显然本来就在 P, T 平面上。图 27 上的字母 b 表示：投影到 P, T 平面的这一部分的諸点

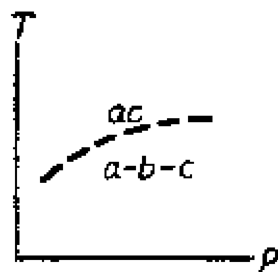


图 26

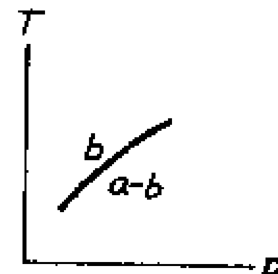


图 27

对应于只有 b 相的状态。我們假定在符号 a-b, a-b-c 中字母次序的意义为：字母 b 表示濃度比 a 相大的相，字母 c 表示濃度比 b 相大的相[①]。

必須注意：平衡曲綫的这四种类型的特征点(三相点、等濃度点、临界点和純物质点）是这些曲綫的四种可能类型的极大值（或极小値)。

如果这些相中的任一相总是(即不依賴于 P 和 T 的值)具有同一个确定的成分，那末平衡曲綫在我們所討論过的这些特征点附近就变得稍为簡单一些。这样的相都是两种組分的化合物；或者是純物质的相，即总是具有 $x=0$(或 $x=1$)的濃度的相。

我們来討論在有成分不变的相存在时平衡曲綫在对应于这种相的直綫的端点附近的形状。显然，这样的点必須是平衡曲綫的极大点或极小点，因而也就是在这一节中所討論过的各种类型的点。

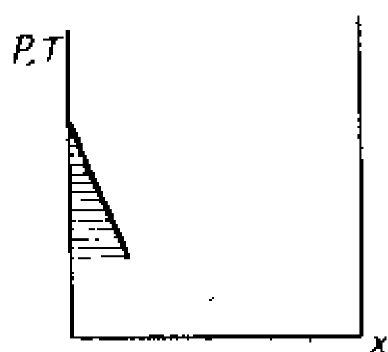


图 28

如果成分不变的相是濃度 $x=0$ 的純物质的相，那末与它对应的直綫就同 P 或 T 軸重合，并且終止在如图 28 所示类型的点上。在这个图上表示出平衡曲綫在这样一点附近的形状；在这种情形下，图 22 中的两条直綫之一同纵坐标軸重合。

如果一相是成分确定的化合物，那末在等濃度点附近平衡曲綫具有如图 29 所示的形状，即图 21 中的内部区域变成一条竪直綫。在它两侧的阴影区域是两相分离的区域，其中一相就是成分由这条直綫所确定的化合物。在曲綫的极大点沒有如图 21 所示的扭結。

① 为了避免誤解，必須强調指出：在等濃度綫的情形(与三相綫的情形不同)下，符合 a-b-c 就某种意义来說只是一种因襲的用法：这时 a 和 c 两个字母所代表的状态实际上并不是两个不同的相，因为它們永远都不会以相互接触的方式同时存在。

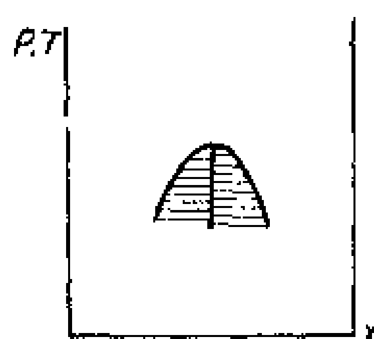


图 29

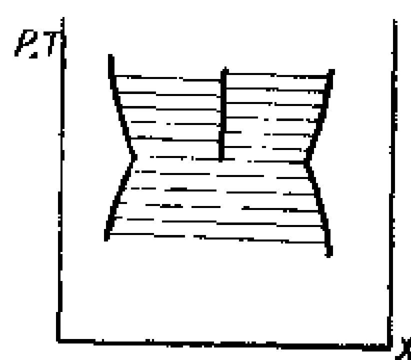


图 30

类似地，在三相点附近平衡曲綫具有如图 30 所示的形状。在这种情形下，图 23 中的区域 II 变成一条竪直綫，它所代表的就是化合物的相。

§97. 相图举例

在这一节中我們要列举一些平衡曲綫的基本类型；和上节不同，我們现在不只是考慮它們在几个特征点附近的形状，而是要整个地考慮。这些曲綫（也称为相图）可能具有各种各样的形状，但是在大多数情况下，它們不是属于下面所討論的类型之一，就是由几种这些类型組合而成。在所有的相图上，凡是阴影区域都表示两相分离的区域；而沒有阴影的区域表示均匀状态的区域。两相分离的区域的边界曲綫与水平綫的交点确定分离的两相（在給定的 P 和 T 下）的成分。同时，两相的相对数量由 §77中提到的同一"杠杆定則"来决定。

为了确定起見，我們在下面所討論的都是 T, x 图；如果用 P, x 作为坐标，同样类型的相图也是可能的。横坐标軸表示濃度 x，其变化范圍在 0 到 1 之間。

1. 有两相；每一相都可以具有任何濃度（即两相中的两种組元可以按任意比例混合）。在最簡单的情形下，曲綫沒有任何极大或极小（除了相当于純物质的点以外），这种相图的形式如图 31 所示（所謂"雪茄型"）。

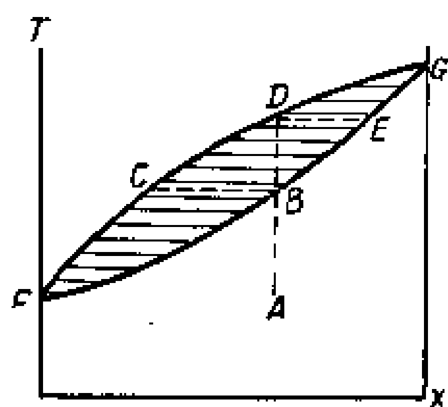


图 31

例如，設一相是液体(雪茄以下的区域)，而另一相是蒸气(雪茄以上的区域)；在这种情形下，雪茄的上面一根曲綫称为凝聚曲綫，下面一根曲綫称为沸点曲綫。液体混合物的沸腾和凝聚的規律性是由康諾瓦洛夫(Коновалов)建立起来的。

如果把成分一定(竪直綫 AD 对应于給定的濃度)的液体混合物进行加热，那末由 AD 同雪茄的下面一根曲綫相交的点(点 B)所确定的溫度，就是液体开始沸腾的溫度。这时沸騰出来的蒸气，其成分由点 C 决定，也就是說，比液体具有較小的濃度。剩下的液体的濃度显然就将提高，因而相应地，它的沸点也将提高。继續加热时，代表液相状态的点沿着雪茄的下面一根曲綫向上移动，而代表沸騰出来的蒸气的点沿着上面一根曲綫向上移动。沸騰在什么溫度結束，取决于沸騰过程以怎样的方式进行。如果沸騰是在封閉的容器中进行，以致于沸騰出来的全部蒸气始終保持同液体接触，那末显然液体全部沸騰完毕的溫度，就是蒸气的濃度达到液体的起始濃度的那个溫度，即点 D 的溫度。因此，在这种情况下，沸騰开始和結束的溫度分别决定于竪直綫 AD 同雪茄的下面一根和上面一根曲綫的交点。如果让沸騰出来的蒸气不断跑掉(在开放的容器中沸騰)，那末在每时刻同液体处于平衡的都只是剛剛沸騰出来的蒸气。显然，在这种情形下，沸騰要到純物质的沸点 G 才結束，在这一点，液体和蒸气的成分一样。蒸气凝聚成液体也是以类似的方式进行的。

如果两相是液体(雪茄以上的区域)和固体(雪茄以下的区域)，所发生的情况也完全相似。

2. 两种組元在两相中可以按任意比例混合(像前一种情形一

样)，但是具有濃度相等的点。这种情形的相图具有如图32所示的形式(或具有极小值的类似形式)。在等濃度点，两条曲綫具有极大值或极小值，并且彼此相切。

从一相轉变到另一相的相变，与前一种情形中所描述的情况类似，不同之处只在于：只要一相不断被移去(例如，液体在开放的容器中沸腾的情形)，那末过程既可以結束在純物质点，也可以結束在等濃度点。当成分正好相当于这一点时，整个相变过程始終是在同一溫度下进行的。

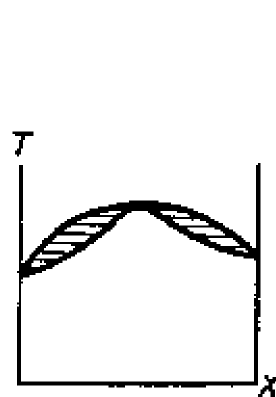


图 32

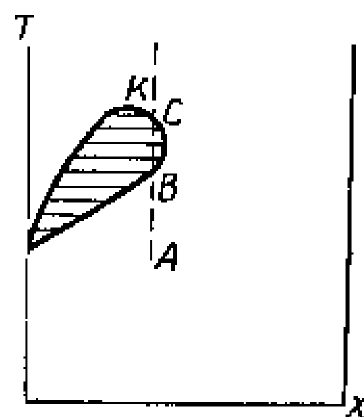


图 33

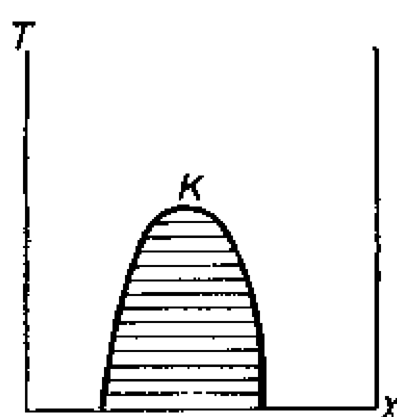


图 34

3. 有两相——液体和气体，在这两相中，两种組元可以按任意比例混合，并且具有临界点。相图如图33所示(K是临界点)。曲綫右側的区域相当于液态，左側的区域相当于气态。但是应当提醒一下：在有临界点存在的情况下，只有当两相同时处于相互平衡时，才能够严格地区分液相和气相。

这种类型的相图导致下述的特殊現象。如果我們在封閉容器中把液体(液体的成分由通过点 K 右側的直綫 AC 来表示)加热，那末在沸騰开始(在点 B)以后，随着加热的继續进行，蒸气的量将逐漸增加，但是从某一时刻起，又开始减少，直到点 C，蒸气完全消失(所謂倒退凝聚)。

4. 两种液体可以混合，但不能按任意比例。相图如图34所示。在高于临界点K的溫度下，两种組元可以按任意比例混合。低

于这个温度，两种組元不能按那些由阴影区域內諸点所代表的比例来混合。在这个区域内，液体分离成两相——两种液体混合物(两种溶液)，它們的濃度决定于相应的水平直綫同平衡曲綫相交的两点。也可能有这样的类似的相图：其中点K是极小点；或者有两个临界点：一个在上面，一个在下面，以致于两相分离的区域被限制在一封閉曲綫內。

5. 在液态(或气态)中两种組元可以按任意比例混合，而在固态(或液态)中不能按任意比例混合(有限的可混度)。在这种情形下，存在着三相点。三相点的温度可能低于两种純組元的相平衡溫度(点A和点C)，也可能介乎其間[①]，这两种相图的形式各如图35和图36所示。設具有无限可混度的一相为液体，而具有有限可混度的一相为固体。在曲綫ABC(图35)或ADC(图36)以上的区域是液态区域；在曲綫ADF和CEG(图35)或ABF和CEG(图36)两

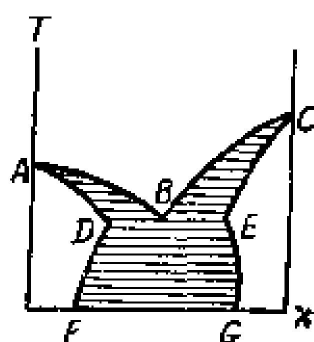


图 35

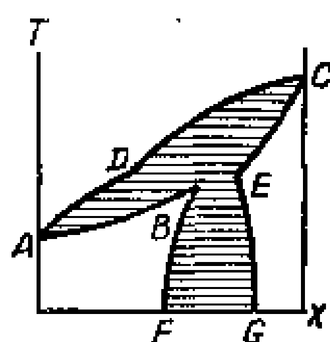


图 36

側的区域是两种均匀固相(固溶体)的区域。在三相点(其溫度决定于直綫DBE)，处于平衡的是液相和两种具有不同濃度的固溶体。图35上的点B称为易熔点。如果液体混合物具有相当于这一点的濃度，那末它的整个凝固过程始終是在这同一濃度下进行的(而在其它的濃度下，凝固出来的固体混合物所具有的濃度不等于液体

① 显然，三相点的溫度不可能比它們都高，因为我們已經假設：在較高的一相中，两种組元可以任意混合。

的濃度)。区域 ADB 和 CBE(图 35)与区域 ADB 和 CDE(图 36)是分离成液相和一种固相的区域; 区域 $DEGF$(图 35)和 $BEGF$(图 36)是分离成两种固相的区域。

如果在图 35 型的相图的情形下,两种組元在固态根本不能混合,那末相图就具有如图 37 所示的形式。在直綫 ABC 以上的阴影区域内,处于平衡的是混合的液相和一种純組元的固相;在直綫 ABC 以下的阴影区域内,处于平衡的是两种純物质的固相。当降低液体混合物的溫度时,从液体混合物中凝固出这种或那种純組元,究竟是哪一种,取决于液体的濃度是在易熔点的右侧还是左侧。随着溫度的继續降低,液体的成分沿着曲綫 DB 或 EB 而变化,直到易熔点 B,液体全部凝固。

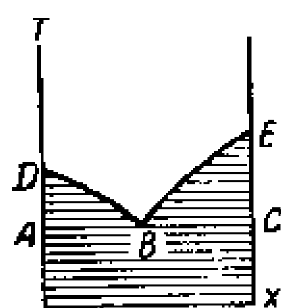


图 37

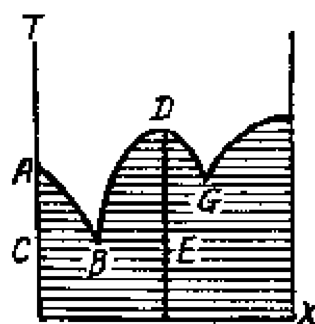


图 38

6. 在液态,两种組元可以按任意比例混合,而在固态,两种組元根本不能混合,但却能形成一定成分的化合物。这种情形的相图如图 38 所示。直綫 DE 所确定的就是化合物的成分。在这种情形,有两个三相点 B 和 G,在这两点处于平衡的是液相、固态的化合物和一种純組元的固相。位于 B 和 G 两点之間的是等濃度点 D(参看图 29)。很容易看出在哪些地方分离成哪两相:在区域 DBE 内,分离成液相和固态化合物,在直綫 CBE 以下,分离成化合物和一种純組元的固态,等等。液体的凝固結束在易熔点之一 G 或 B,这取决于液体的濃度是在直綫 DE 的右側还是左側。

7. 两种組元在液态中可以按任意比例混合,在固态中則根本

不能混合，而是形成化合物，但是这种化合物在开始熔化以前的某个温度就已經分解了。确定这种化合物的成分的直綫，不能像前一种情形那样終止在等濃度点，因为它不能达到熔点。因此，它可以終止在一个如 § 96 中图 30 所示类型的三相点(图 39 上的点 A)。在图 39 中表示出这种情形的相图的可能形式，在阴影区域內哪些地方分离成哪两相是不难看出的。

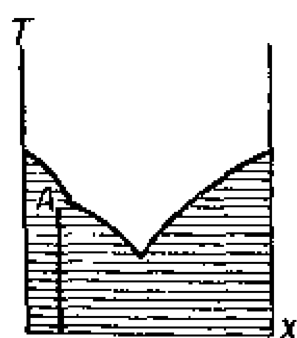


图 39

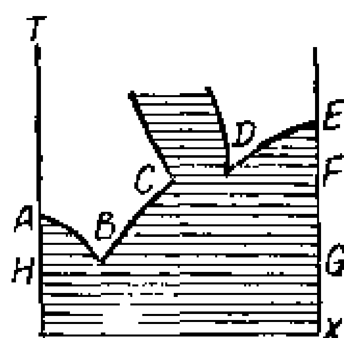


图 40

8. 两种組元在固态中根本不能混合，在液态中也不能按任意比例混合。在这种情形有两个三相点：在一个三相点是液体同两种固态純組元彼此处于平衡(图 40 上的点 B)，在另一个三相点是一种純組元同两种濃度不同的混合液相彼此处于平衡(点 D)。在曲綫 ABC 和曲綫 DE 以上的两个沒有阴影的区域表示两种濃度不同的液态；直綫 CD 以上的阴影区域表示分离成这两种液相的区域；区域 DEF 表示分离成液体和一种固态純組元的区域；等等。

§ 98. 平衡曲面的特征曲綫的相交

我們在 § 96 中所考虑的四种类型的曲綫(临界綫、三相綫、等濃度綫和純物质綫)都在同一个曲面(平衡曲面)上。因此一般来讲，它們彼此相交。我們来指出这些曲綫的交点的一些性质。

可以证明：两条临界綫不可能彼此相交。两条等濃度綫也不可能相交。对于这些論断，我們不准备在这里证明。

我們現在来列举其余的交点的性质(仍旧不作证明)。所有这

些性质几乎都可以直接从 § 96 中所討論的平衡曲綫的普遍性质引伸出来。我們把相交的曲綫在 P, T 平面上的投影(参看 § 96)用图来表示。它們的形状自然是任意取的。我們用点虛綫代表临界綫，实綫代表純物质的相平衡綫，划虛綫代表等濃度綫，点划綫代表三相綫。字母所表示的意义与 § 96 的图 24—27中的意义相同。

临界綫和純物质綫終止在它們的交点上(图 41, a)。临界綫和三相綫也是在它們相交时終止(图 41, b)。在純物质綫和等濃度綫的交点上終止的只是等濃度綫(图 41, c)。在这种情形下，两条曲綫在交点彼此相切。等濃度綫同临界綫的相交(图 41, d)、以及同三相綫的相交(图 41, e)都发生同上情况。在这两种情形下，都是等濃度綫終止在交点，并且两条曲綫在交点彼此相切。

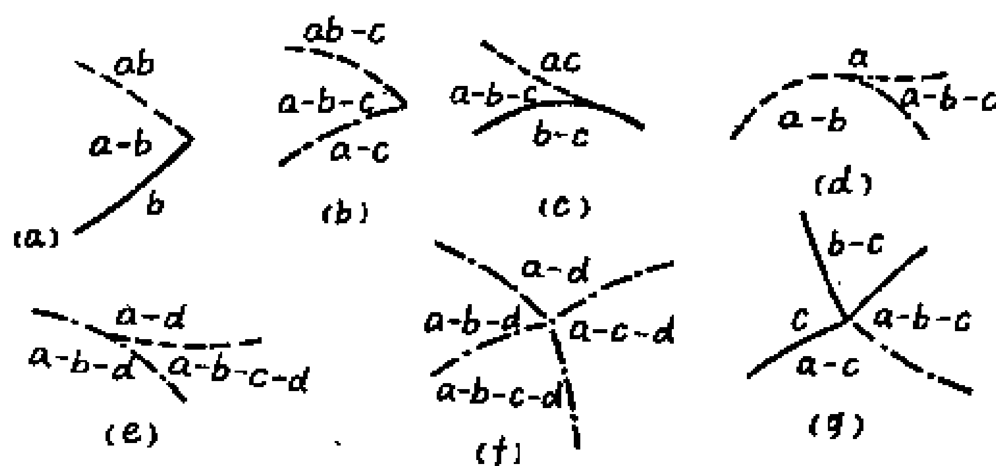


图 41

三相綫的交点(图 41, f)是四相点，即四相在这一点相互平衡。在交点相遇的是四条三相綫，各相当于四相中每三相的相互平衡。

最后，純物质綫和三相綫的交点(图 41, g)，显然应当是三相綫同时与純物质的三条相平衡綫（各相当于純物质的三相中每两相的相互平衡)的交点。

§ 99. 气体和液体

我們現在来更詳細地考虑由两种組元所构成的液相和气相的

平衡。

在足够高的溫度下(当 kT 比分子的平均相互作用能大得多时),所有的物质都可以按任意比例混合。从另一方面来讲,在这样的溫度下物质变成气体,因此可以說:在气相中一切物质都具有无限的可混度。

至于在液态中,则有些物质可以按任意比例混合,另一些物质则不能按任意比例混合(具有有限可混度的液体)。

在前一种情形下,两种組元在两相中都可按任意比例混合,这时相图中沒有三相点,因为系統不可能由比两相更多的相来构成(所有的液态都是一相,所有的气态也都是一相)。我們来考虑平衡曲面的特征曲綫在 P, T 平面上的投影。我們有两条純物质的相平衡曲綫(即两相中的濃度同为 $x=0$ 和 $x=1$ 的两条曲綫)。这两条曲綫中的一条本身就在 P, T 平面上,另一条则在与 P, T 平面平行的平面上,因此它的投影与它本身完全一样。每一条曲綫都終止在某一点,这一点就是相应的純物质的两相的临界点。临界綫从这两点中的一点开始而在另一点終止(临界綫和純物质綫二者都終止在它們的交点上;参看 § 98)。因此,所有这些曲綫在 P, T 平面上的投影具有如图 42 所示的形式(符号与 §§ 96, 98 中所用的相同)。字母 g 和 l 的意义与 §§ 96, 98 的各图中所用的字母 a, b, c 意义相同;g 代表气体,l 代表液体;投影到区域 g 和 l 中的分别为气态和液态;投影到区域 $g-l$ 中的是气态和液态,以及气态和液态分离的諸状态;在临界綫以上,液体和气体的区别消失。

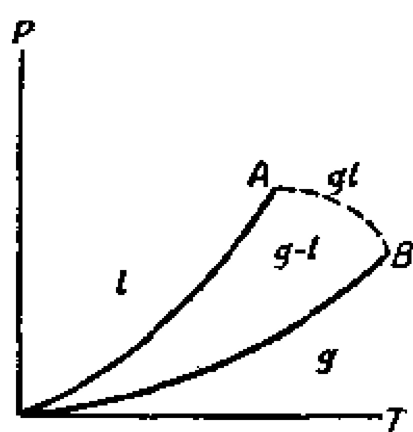


图 42

如果除此以外还有等濃度綫,那末在 P, T 平面上的投影具有如图 43 所示的形式。等濃度綫投影位于自坐标原点到 B 所作的

引綫 OB 以上（图 43 所示的是这种情况），或者位于 OC 以下，而不位于它們之間。只有 A, B, C 三点是这几条曲綫的交点。点 D 并不相当于純物质綫同临界綫的实际交点，而只在投影上存在。图上的字母 l_1 和 l_2 代表濃度不同的液相。在等濃度綫以上只能存在一种液相①。

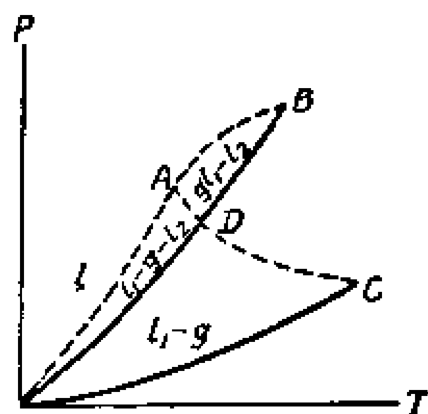


图 43

为了使这些特征曲綫在 P, T 平面上的投影的所有上述性质更为明显起見，我們可以用不同溫度（或压强）的平面去截割平衡表面，这样得到的断面图就是在相应的各溫度（或压强）下的相图。例如在图 42 中，相当于点 B 以下諸压强的断面图給出如图 31 所示的相图，相当于点 A 和点 B 之間諸压强的断面图給出如图 33 所示的相图。图 44 中所表示的是图 43 在一系列溫度下的断面图

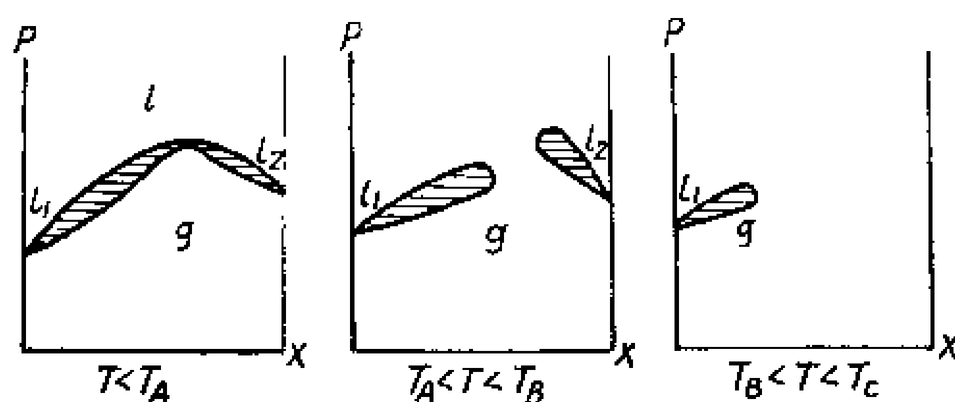


图 44

（T_A, T_B, T_C 各为相当于 A, B, C 各点的溫度）：两相分离的区域在等濃度点发生"断裂"，結果形成两个临界点；随着溫度的升高，两块阴影区域各向两纵坐标軸上的一点收縮，首先是一块、然后是另

① 因为我們不討論固相，所以为了簡单起見，我們在所有的 P, T 图上画这些曲綫时，都假定它們是从坐标原点开始的，就好像凝固現象根本不会发生一样。

一块逐漸消失。图 45 上所表示的是这同一情形在一系列压强下的断面图。

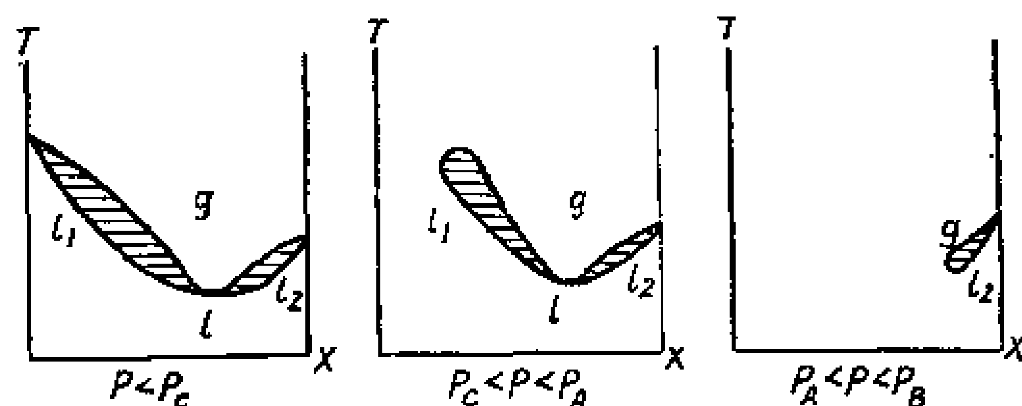


图 45

如果两种組元在液态中的可混度是有限的，那末在这种情形下，是有三相綫存在的。这条曲綫終止在某一点，而与从該点开始的临界綫相接。图 46 和图 47 中所表示的是在这种情形下可能发生的两种基本不同类型的 P,T 投影图。它們的区别在于：三相綫的投影在图 46 中是通过两条純物质綫的上方；而在图 47 中是通过它們两者之間[①]。在这两种情形中，每一种情形都有两条临界綫，其中一条的趋向是朝着压强增加的方向*。

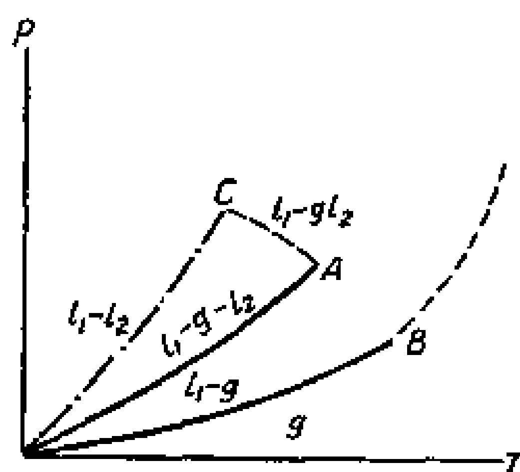


图 46

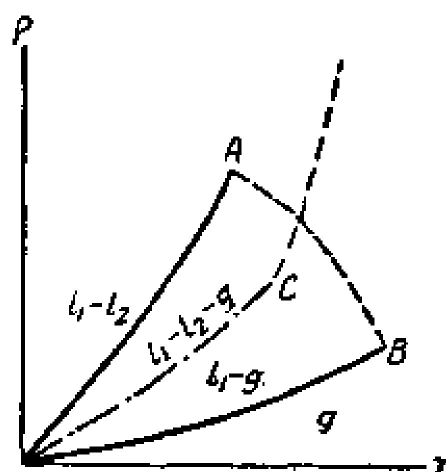


图 47

① 三相綫的投影不可能通过两条純物质綫的下方，因为两种組元在气态中可以按任意比例混合。

* 譯者注：因为两条临界綫不能相交，所以图 47 上两条临界綫投影的交点不是实际的交点。

图 46 所示的情形被一系列 P, x 平面和 T, x 平面所截割而成的断面图. 各如图 48 和图 49 所示。

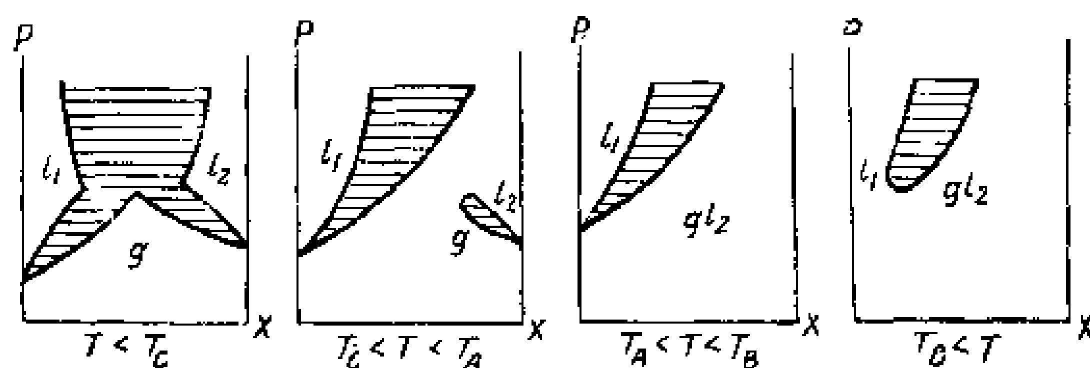


图 48

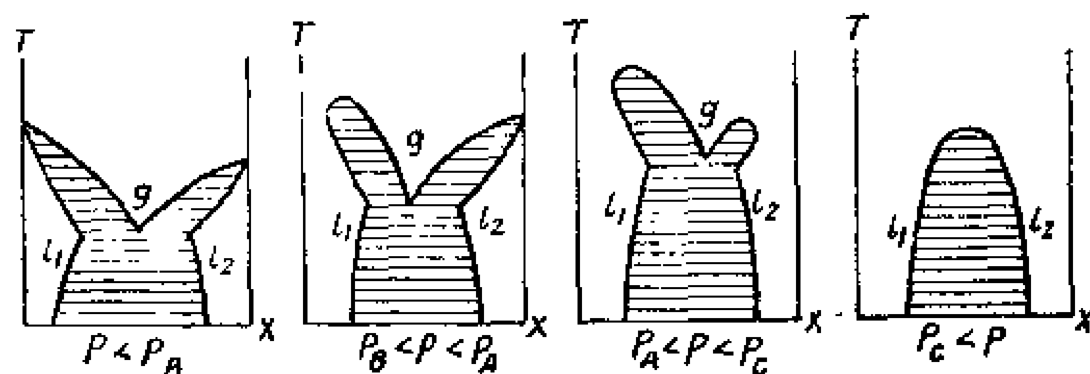


图 49

在結束时我們强调指出: 在这一节中我們所考虑的 P, T 图的例子, 只是液相和气相之間相互平衡的最典型的例子, 而絕沒有把原則上可能的一切变型概括无遺。

第十章　化学反应

§ 100. 化学平衡条件

在相互反应的物质的混合物中所进行的化学反应，最終必然导致平衡状态的建立，在平衡状态，每一种参与反应的物质的量不再发生变化。这种情况的热平衡称为化学平衡。每一种化学反应一般来讲都可以在正、逆两个方向进行；在达到平衡以前，两个反应方向中的一个占优势，而在平衡时，这两个相反的反应以这样的速率进行：以使得每一种反应物质的粒子总数保持不变。热力学应用于化学反应时的課題是只研究化学平衡，而不研究导致这种平衡的反应进程本身。

重要的是：化学平衡状态不依賴于反应以怎样的方式（以及在怎样的条件下）进行[①]；它只依賴于反应物质的混合物正在化学平衡状态时所处的那些条件。因此在推导化学平衡条件时，可以对反应以怎样的方式进行作任何假設。

首先我們来规定描述化学反应的方法。大家知道，化学反应是以符号方程式的形式来描述的，在普遍形式下可写成（把所有各項都移到方程式的一边）：

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0, \tag{100.1}$$

式中 A_i 是反应物质的化学符号，而系数 ν_i 是正或負的整数。例如，对于 $2\mathrm{H}_2+\mathrm{O}_2=2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ 即 $2\mathrm{H}_2+\mathrm{O}_2-2\mathrm{H}_2\mathrm{O}=0$ 这个反应来讲，系数 $\nu_{\mathrm{H}_2}=2$，$\nu_{\mathrm{O}_2}=1$，$\nu_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}=-2$。

---

① 例如，它并不依賴于反应的进行是否有催化剂参与。

我們假設：反应是在恒溫、恒压下进行的。在这样的过程中，系統的热力势趋向于极小值。因此在平衡状态下，热力势 Φ 必須具有最小的可能值（在給定的 P 和 T 下）。我們用 $N_1, N_2, \cdots$ 来代表参加反应的各种物质的粒子数。于是 Φ 为极小值的必要条件可以写成 Φ 对 N_i 之一（譬如說 N_1）的全微商（在給定的 P 和 T 下）等于 0 的形式：

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\frac{dN_2}{dN_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_3}\frac{dN_3}{dN_1}+\cdots=0.$$

各种粒子数 N_i 在反应时的变化是以反应方程式彼此联系起来的：显然，如果 N_1 改变 ν_1，那末其余每一种粒子数 N_i 各改变 ν_i。換句話說，可以写成 $dN_i=\frac{\nu_i}{\nu_1}dN_1$，亦即 $\frac{dN_i}{dN_1}=\frac{\nu_i}{\nu_1}$。因此上述等式可以改写成形式

$$\sum_i\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\frac{\nu_i}{\nu_1}=0.$$

最后，把 $\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}=\mu_i$ 代入并消去 ν_1，我們就得到：

$$\sum_i\nu_i\mu_i=0. \tag{100.2}$$

这就是我們所求的化学平衡条件。因此，要把它写出来，只需要在化学反应方程式中把符号 A_i 用相应的 μ_i 去代替就行了。当混合物中可能有几种不同的反应时，平衡条件是由几个(100.2)型的方程式所組成的方程組。这个方程組中的每一个方程式都是用上述方法根据每一种可能反应的方程式所构成的。

应当指出：在反应物质以被溶质的形式分配于相互接触的不同两相中的情形下，条件(100.2)仍旧保持它自己的形式。这是因为：在平衡状态下，由于相平衡条件，每一种物质在两相中的化学势彼此相等。

§101. 质量作用定律

我們把在上节中所得到的化学平衡普遍条件应用于在气体混合物中进行的反应，并且假設：气体可以看成是理想气体。

混合物中每一种气体的化学势等于(参看§92)

$$\mu_i = kT\ln P_i + \chi_i(T), \tag{101.1}$$

式中 P_i 是混合物中第 i 种气体的分压强：$P_i = c_i P$。在这里 P 是混合物的总压强，而 $c_i = \frac{N_i}{N}$ 是該种气体的濃度，我們把它定义为該种气体的分子数 N_i 对混合物中分子总数 $N = \sum_i N_i$ 之比。

現在很容易写出在气体混合物中反应的化学平衡条件。把(101.1)代入(100.2)，我們就求出：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = kT\sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0$$

(式中 P_{0i} 是各种气体在化学平衡状态下的分压强)，亦即

$$\sum_i \nu_i \ln P_{0i} = -\frac{1}{kT}\sum_i \nu_i \chi_i.$$

引入符号

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \chi_i}{kT}}, \tag{101.2}$$

我們就得到：

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \tag{101.3}$$

可以用 Pc_{0i} 来代替 P_{0i}，其中 c_{0i} 是气体在化学平衡下的濃度；于是我們得到：

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\sum \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \tag{101.4}$$

在等式(101.3)或(101.4)右边的量只是溫度和压强的函数，而与各种反应气体的初始含量无关；这个量通常称为化学平衡常数。

在平衡状态下乘积$\prod_i c_{0i}^{\nu_i}$或$\prod_i P_{0i}^{\nu_i}$(在給定的P和T下)是一常数，这个事实称为质量作用定律。

气体反应平衡常数对压强的依賴关系完全由等式(101.4)右边的$P^{-\sum \nu_i}$因子来确定(如果反应物质的数量由它們的分压强来表示，那末平衡常数就完全不依賴于压强)。要建立平衡常数对溫度的依賴关系，需要对气体的性质作进一步的假設。

例如，如果气体具有恒定的比热，那末把(101.1)式同这种气体的热力势公式(43.4)比較，就可以証明：函数$\chi_i(T)$具有形式

$$\chi_i(T)=\varepsilon_{0i}-c_{pi}T\ln kT-kT\zeta_i, \qquad (101.5)$$

式中c_{pi}是气体的比热，ζ_i是气体的化学常数。把这个式子代入(101.2)，我們就得到平衡常数的下列公式：

$$K_p(T)=e^{\sum \nu_i\zeta_i}(kT)^{\frac{\sum c_{pi}\nu_i}{k}}e^{-\frac{\sum \nu_i\varepsilon_{0i}}{kT}}. \qquad (101.6)$$

它对溫度的依賴关系主要是指数規律。

质量作用定律对于被溶质之間的反应也是成立的，只要溶液可以认为是弱溶液。事实上，每一种被溶质的化学势具有形式

$$\mu_i=kT\ln c_i+\psi_i(P,T) \qquad (101.7)$$

(这个式子是由把热力势(85.3)对n_i进行微分而得到的)。濃度c_i在这里被定义为該种被溶质的粒子数对溶剂的粒子数之比$\left(c_i=\frac{n_i}{N}\right)$。把(101.7)代入平衡条件(100.2)，可以用同样的方法求出：

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i}=K(P,T), \qquad (101.8)$$

式中平衡常数

$$K(P,T)=e^{-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{kT}}. \tag{101.9}$$

与气体反应的情形不同，在这里平衡常数对压强的依赖关系仍旧是未定的。

如果除了气体和被溶质以外，还有处于純(即沒有同其它物質混合的)凝聚相的某种物质——例如純的固体——参加反应，那末平衡条件再一次导致质量作用定律。但是这时因为純相的化学势只依賴于压强和溫度，所以在这个定律的方程式左边不包含有关純相的因子，即只需要写出气体(或被溶质)濃度的乘积，就好像固体根本不存在一样。固体的存在只影响平衡常数对压强和溫度的依賴关系。

如果参加反应的只气体和固体，那末由于气体的压强比較小，可以认为固体的化学势不依賴于压强，因而平衡常数对压强的依賴关系仍旧像在(101.4)中一样。但是这时指数中的和式 $\sum \nu_i$ 必須只表示反应方程式中气态物质的系数之和。

最后，如果弱溶液中除了被溶质以外，溶剂也参加反应，那末对于这种情形来讲，质量作用定律也是成立的。事实上，当把溶剂的化学势代入化学平衡条件时，可把溶剂化学势中包含濃度的小項忽略不計，于是溶剂的化学势归結到一个只依賴于溫度和压强的量。因此我們再一次得到质量作用定律的方程式，并且在这个方程式的左边仍旧只包含被溶反应物质的濃度，而不包含有关溶剂的因子。

习 題

1. 試求出双原子气体在高溫下离解的平衡常数；气体的分子由相同的原子构成，并且在基态沒有自旋和軌道动量矩。

解 所要討論的是 $A_2=2A$ 型的反应。气体 A_2 和 A 的比热各等于

$c_{pA_2}={}^9/_2k$, $c_{pA}={}^5/_2k$, 而化学常数(参看(45.4), (46.4), (49.8))各等于

$$\zeta_A=\ln\left[g_A\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right],\quad \zeta_{A_2}=\ln\left[\frac{I}{\hbar^6\omega}\left(\frac{m}{\pi}\right)^{3/2}\right],$$

式中 m 是 A 原子的质量(A_2 分子的质量是 $2m$), g_A 是 A 原子基态的統計权重(在足够高的溫度下, $g_A=(2S+1)(2L+1)$, 其中 S, L 是原子的自旋和軌道动量矩)。代入(101.6)我們得到:

$$K_p(T)=\frac{8I}{g_A^2\omega}\left(\frac{\pi}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{kT}}e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}},$$

式中 $\varepsilon_0=2\varepsilon_{0A}-\varepsilon_{0A_2}$ 是分子的离解能。

2. 試确定氫以 H 原子形式溶解在金屬中的濃度对金屬上面的 H_2 气压强的依賴关系。

解 把过程考虑为化学反应 $H_2=2H$, 我們就可以把平衡条件写成形式 $\mu_{H_2}=2\mu_H$; 我們把 μ_{H_2} 写成理想气体的化学势:

$$\mu_{H_2}=kT\ln P+\chi(T),$$

把 μ_H 写成被溶质在溶液中的化学势:

$$\mu_H=kT\ln c+\psi.$$

注意到 ψ 几乎不依賴于压强(参看 § 88), 我們就求出:

$$c=常数\sqrt{P}.$$

§ 102. 反应热

化学反应都伴随着热量的吸收或放出。前一种情形称为吸热反应, 后一种情形称为放热反应。显然, 如果某种反应是放热的, 那末它的逆反应就是吸热的, 反之亦然。

反应的热效应与反应在怎样的条件下进行有关。因此在討論热效应时必須区别反应是在恒定体积下(譬如說)进行的、还是在恒定压强下进行的。(虽然如此, 但是这种差别通常是不大的。)

像計算溶解热的情形 (§ 89) 一样, 我們首先来确定由于化学反应所可能获得的极大功。

我們把由化学反应方程式所确定的一組分子之間的反应称为"元反应", 并且来計算反应物质混合物在发生了某一小数目 δn 次

元反应后热力势的改变；同时我們假設：反应是在恒溫恒压下进行的。于是我們得到：

$$\delta\Phi=\sum_i\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\delta N_i=\sum_i\mu_i\delta N_i.$$

在 δn 次元反应后第 i 种物质分子数的改变显然等于

$$\delta N_i=-\nu_i\delta n.$$

因此，

$$\delta\Phi=-\delta n\sum_i\nu_i\mu_i. \tag{102.1}$$

由此可見，在平衡状态下$\frac{\delta\Phi}{\delta n}$变成 0，这原是理所当然的。

(102.1)式是为了进行 δn 次元反应所必需耗費的极小功的普遍表达式。它也是由于在逆方向发生同样次数元反应所可能获得的极大功。

首先我們假設：反应是在气体之間进行的。利用 μ_i 的表达式(101.1)，我們就求出：

$$\delta\Phi=-\delta n\left(kT\sum_i\nu_i\ln P_i+\sum_i\nu_i\chi_i\right),$$

引入平衡常数后，得到：

$$\delta\Phi=kT\delta n\left[-\sum_i\nu_i\ln P_i+\ln K_p(T)\right]=$$

$$=kT\delta n\left[-\sum_i\nu_i\ln c_i+\ln K_c(P,T)\right]. \tag{102.2}$$

对于在溶液中进行的反应，我們可借助于 μ 的表达式(101.7)类似地求出：

$$\delta\Phi=-\delta n\left(kT\sum_i\nu_i\ln c_i+\sum_i\nu_i\psi_i\right),$$

引入平衡常数 $K(P,T)$后，得到：

$$\delta\Phi = kT\delta n\left[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P,T)\right]. \qquad (102.3)$$

$\delta\Phi$ 这个量的正、負决定反应进行的方向：因为 Φ 趋向于极小值，所以当 $\delta\Phi<0$ 时反应沿正方向（即化学反应方程式中"从左向右"的方向）进行，如果 $\delta\Phi>0$，那末这就意味着：在所給定的混合物中，反应实际上是沿逆方向进行的。虽然如此，但是应当注意：反应方向也可以从质量作用定律直接推出：我們对所給定的混合物作出乘积 $\prod_i P_i^{\nu_i}$，并同該反应的平衡常数值进行比較；例如，如果是 $\prod_i P_i^{\nu_i}>K_p$，那末这就意味着：反应将沿正方向进行——以使得原来的物质（在反应方程式中 $\nu_i>0$ 的）的分压强减小，而反应产物（$\nu_i<0$ 的）的分压强增加。

現在我們也可以来确定仍旧是 δn 次元反应中所吸收的热量（或所放出的热量——視符号的正、負而定）。根据公式(89.4)，对于在恒溫恒压下所进行的反应来讲，这个热量 δQ_p 等于

$$\delta Q_p = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta\Phi}{T}\right)_P.$$

对于气体之間的反应来讲，把(102.2)代入，我們就得到：

$$\delta Q_p = -kT^2\delta n\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \qquad (102.4)$$

类似地，对于溶液来讲，

$$\delta Q_p = -kT^2\delta n\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}. \qquad (102.5)$$

必須注意：δQ_p 簡单地正比于 δn 而不依賴于在任何給定时刻的濃度值；因此这些公式也适用于 δn 并不很小的任意值的情形。

如果 $Q_p>0$，即反应是吸热的，则 $\frac{\partial \ln K}{\partial T}<0$，即平衡常数随着溫度的增加而下降。相反地，对于放热反应（$Q_p<0$），平衡常数随

温度而增长。从另一方面来讲，平衡常数的增长意味着化学平衡朝着重新形成原来物质的方向移动(反应“从右向左”进行)——以使乘积$\prod_i c_{0i}^{\nu_i}$增加。相反地，平衡常数的减小意味着化学平衡朝着形成反应产物的方向移动。换句話說，可以表述成下列的法則：加热使得平衡朝着过程以吸热方式进行的方向移动，而冷却使得平衡朝着过程以放热方式进行的方向移动。这个法則与勒夏忒列原理完全一致。

对于气体之間的反应来讲，我們对在恒定体积下(同时在恒溫下)进行的反应的热效应也是感兴趣的。δQ_v这个量同热量δQ_p之間的关系很簡单。事实上，在恒体积过程中所吸收的热量等于系統能量的改变，而δQ_p則等于焓的改变。因为$E=W-PV$，因此显然

$$\delta Q_v=\delta Q_p-\delta(PV).$$

但是根据克拉泊龙方程$PV=NkT$(其中$N=\Sigma N_i$是气体中的分子总数)，所以

$$\delta(PV)=kT\sum_i \delta N_i=-kT\delta n\sum_i \nu_i.$$

因此，

$$\delta Q_v=\delta Q_p+kT\delta n\sum_i \nu_i. \tag{102.6}$$

最后，我們再来确定反应物质混合物的体积由于在恒压(和恒溫)下进行反应的結果所发生的改变。对于气体，这个問題是很容易的，因为在給定的P和T下根据克拉泊龙方程，(理想)气体的体积直接决定于分子数。因此显然

$$\delta V=\frac{kT}{P}\delta N=-\frac{kT}{P}\delta n\sum_i \nu_i. \tag{102.7}$$

例如，如果反应不改变粒子总数$\left(\sum_i \nu_i=0\right)$，那末反应进行时体积也不发生变化。

对于弱溶液中的反应来讲，我們可以利用公式 $\delta V=\frac{\partial}{\partial P}\delta\Phi$，并且把(102.3)式代入，就得到：

$$\delta V=kT\delta n\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial P} \tag{102.8}$$

(对于气体的情形，如果我們把 $K=K_p(T)P^{-\sum\nu_i}$ 代入，则这个公式显然变成(102.7)式)。

因此，反应时体积的变化与平衡常数对压强的依賴关系有关。类似于上述关于温度依賴关系的討論，很容易得出結論：增加压强就促进那些以体积减小的方式进行的反应（即把平衡位置朝这个方向移动），而减小压强就促进那些使得体积增加的反应，——这仍旧与勒夏忒列原理完全一致。

§103. 电离平衡

在足够高的溫度下，由于气体粒子的碰撞，可能伴随着出現它們被电离的現象。这种"热电离"的存在导致这样一种热平衡的建立：在这种热平衡下，气体粒子的总数以一定的比例处于不同的电离程度。我們来考虑单原子气体的热电离；这种情形是最有兴趣的，因为化合物通常在出現热电离的溫度下已經完全离解了。

从热力学的观点来看，电离平衡乃是化学平衡的特殊情形，这种情形相当于同时发生很多种"电离反应"，它們可以写成形式

$$A_0=A_1+e^-,\quad A_1=A_2+e^-,\cdots, \tag{103.1}$$

式中符号 A_0 表示中性原子，A_1，A_2，…表示一次离化、二次离化……原子，e^-表示电子。把质量作用定律应用于这些反应，就产生一組方程組

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c}=PK_p^{(n)}(T) \quad (n=1,2,\cdots), \tag{103.2}$$

式中 c_0 是中性原子的濃度，c_1, c_2, …是各次离子的濃度，c 是电子的濃度[这些濃度中每一种濃度都是由該种粒子数与粒子总数(包括电子在内)之比来确定的]。这些方程式必須与表示整个气体的电中性条件的方程式

$$c=c_1+2c_2+3c_3+\cdots \tag{103.3}$$

联立起来。方程組 (103.2—3) 确定在电离平衡下各种离子的濃度。

平衡常数 $K_p^{(n)}$ 很容易計算出来。所有参加“反应”的气体(中性原子气体、离子气体、电子气体)都是“单原子”的，因而都具有 $c_p=\frac{5}{2}k$ 的恒定比热，而它們的化学常数等于

$$\zeta=\ln\left[g\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right],$$

式中 m 是該种气体粒子的质量，g 是該种粒子基态的統計权重；对于电子来讲，$g=2$，对于原子和离子来讲，$g=(2S+1)(2L+1)$ (S, L 各为原子或离子的自旋和軌道动量矩)①。把这些值代入公式 (101.6)，我們就得到所求的平衡常数的表达式:

$$K_p^{(n)}(T)=\frac{g_{n-1}}{2g_n}\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\hbar^3}{(kT)^{\frac{5}{2}}}e^{\frac{I_n}{kT}}. \tag{103.4}$$

式中 m 是电子的质量，而 $I_n=\varepsilon_{0,n}-\varepsilon_{0,n-1}$ 是原子的第 n 次电离能(第 n 次电离势)。

平衡常数 $K_c^{(n)}=PK_p^{(n)}$ 随着溫度的增加而减小，当它达到 1 的

① 可以认为：即使在相当大一部分被电离的气体中，所有的原子和离子也都是处于基态的；其原因在于：只要原子(或离子)的基态具有精细結构，那末我們总是可以假設：kT 比这种精細結构的能量間距大得多。

数量級时，气体的第 n 次电离的电离程度也趋近于1。应当注意的是：虽然平衡常数的温度依賴关系是指数型的，但是这种高度电离的情况并不是当 $kT\sim I_n$ 时才发生，而是在低得多的溫度下就已經发生了。其原因在于指数因子 $e^{\frac{I_n}{kT}}$ 的系数很小；事实上，

$$\frac{P}{kT}\left(\frac{h^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}=\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

这个量一般来讲是很小的：当 $kT\sim I$ 时，它只是一个原子的体积与一个原子在气体中所占的体积 $\frac{V}{N}$ 之比的数量級。

因此，气体在比电离能小得多的溫度下就已經有相当大的电离程度了。但是同时气体中受激原子的数目仍旧是非常少的，因为一般来讲原子的激发能是与电离能同数量級的。

至于当 kT 可以同电离能比較时，則这时气体已經差不多完全电离。当溫度达到原子中最后一个电子的脫出能的数量級时，气体可以被认为是只由单个的电子和裸核所构成的。

第一个电子的脫出能 I_1 通常都比其次的各能量 I_n 小得多；因此存在这样的溫度范圍，在这个溫度范圍內可以认为：气体中除了中性原子以外只有带一价电荷的离子。

我們用电离原子数与原子总数之比 α 作为气体的**电离度**，于是有：

$$c=c_1=\frac{\alpha}{1+\alpha},\quad c_0=\frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

因而方程式(103.2)給出：

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2}=PK_p^{(1)},$$

由此

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{1+PK_p^{(1)}}},\tag{103.5}$$

由这个式子就完全确定了电离度对压强和溫度（在所考虑的溫度范圍內）的依賴关系。

第十一章　物质在高温度和大密度下的性质

§ 104. 相对于粒子对的产生的平衡

当 kT 达到可以同电子的静止能量 mc^2(m 是电子质量，c 是光速) 相比較时，在这样高的温度下①物质的性质如何，这是一个理論上很有兴趣的問題。在这样的温度下，粒子的碰撞伴随着电子对(电子和正子)的产生，由于这个緣故，粒子数不再是一个給定的量，而是一个由热平衡条件来决定的量。

电子对的产生(及其逆过程——电子对的湮没)从热力学的观点来看，可以考虑为"化学反应"

$$e^- + e^+ = \gamma,$$

式中符号 e^- 和 e^+ 代表电子和正子，而符号 γ 代表一个或几个量子。光子气体的化学势等于 0 (§ 60)。因此相对于电子对的产生的平衡条件具有

$$\mu^- + \mu^+ = 0 \tag{104.1}$$

的形式，式中 μ^- 和 μ^+ 各为电子气体和正子气体的化学势。应当强調指出：在这里 μ 的意思是指化学势的相对論表达式，其中包括粒子的静止能量 (参看 § 27)，参与粒子对的产生过程的主要就是这个能量。

从下面所得到的公式可以看到：在 $kT \sim mc^2$ 的温度下，(在单位体积内)所产生的电子对的数目已經比原子电子的密度大得多。因此可以足够精确地认为：电子数等于正子数。于是 $\mu^- = \mu^+$，因

① 能量 $mc^2 = 0.51 \times 10^6$ 电子伏特，因此温度 $mc^2/k = 6 \times 10^9$ 度。

而条件(104. 1)給出:

$$\mu^- = \mu^+ = 0,$$

即在平衡状态下电子和正子的化学势必須都等于 0。

电子和正子服从費密統計;因此把 $\mu=0$ 的費密分布(55. 3)进行积分,就得到电子数和正子数:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3}\int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}+1}, \tag{104. 2}$$

式中 ε 由相对論表达式 $\varepsilon = c\sqrt{p^2+m^2c^2}$ 来确定。

当 $kT \ll mc^2$ 时,这个数目是一个指数函数($\sim e^{-\frac{mc^2}{kT}}$),因而很小。在相反的情形下,$kT \gg mc^2$,我們可以令 $\varepsilon = cp$,因而公式(104. 2)給出:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x+1}.$$

这里的积分可以用宗量为 3 的 ζ-函数(見第 205 頁上的底注)来表示,因而我們得到①:

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 = 0.183\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3. \tag{104. 3}$$

用同样的方法可以求出正子气体和电子气体的能量:

$$E^+ = E^- = \frac{VkT}{\pi^2}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x+1}.$$

这里的积分等于 $\frac{7\pi^4}{120}$,因此我們得到:

$$E^+ = E^- = \frac{7\pi^2}{120}\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}V. \tag{104. 4}$$

① 当 $kT \sim mc^2$ 时,所产生的每一个粒子所占的体积是 $(\hbar/mc)^3$ 的数量級,亦即康普頓波长的立方的数量級。这个体积比起原子的大小来(例如比起玻尔半徑的立方 $(\hbar^2/me^2)^3$ 来)是非常小的。

这个量是在同样体积中黑体辐射能量的$\frac{7}{8}$。

习　题

試求出当$kT\ll mc^2$时电子和正子的平衡密度。

解　利用化学势的表达式(46.1a)，并把它加上mc^2，我們就得到：

$$n^+n^-=4\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-\frac{2mc^2}{kT}},$$

式中$n^-=N^-/V$和$n^+=N^+/V$各为电子和正子的密度。如果n_0为电子的初始密度（即沒有电子对的产生时的密度），則$n^-=n^++n_0$，因而我們得到：

$$n^+=n^--n_0=-\frac{n_0}{2}+\left[\frac{n_0^2}{4}+\frac{1}{2}\left(\frac{mkT}{\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-\frac{2mc^2}{kT}}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

§105. 大密度下的物态方程

除了物质在非常高的温度下的性质以外，研究物质在非常大的密度下的性质在理論上也是很有兴趣的。現在我們来定性地考察这些性质怎样随着密度的逐漸增加而变化。

在§56末曾經指出簡并化費密气体的一个特殊性质：它的“理想性”是随着密度的增加而增加的。因此当把物质高度压縮时，其原子中的电子同原子核的相互作用就变得无关重要，因而这时可以把物质看成是电子的簡并化理想費密气体①（我們假設物质的温度不是太高）。根据条件(56.9)，上述情况在满足不等式

$$n_e\gg\left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 Z^2$$

时开始发生，式中n_e是电子数密度，m_e是电子质量，Z是物质的某一平均的原子序数。对于物质的总的密度来說，这个不等式为②

① 至于說到“原子核气体”，則由于原子核的质量很大，因此它离簡并化的状态还很远，但是它对物质的压强（譬如說）的貢献在任何情况下比起电子气体的压强来都是完全可以忽略的。

② 在这一节所有的数值計算中都假設：对于每个电子来讲，物质的质量m'等于质子质量的两倍。

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2 \sim 20Z^2 \text{ 克/厘米}^3, \qquad (105.1)$$

式中 m' 是对于每个电子来讲的物质质量，即 $\rho = m' n_e$[①]。物质的热力学量在所考虑的范围内由在 § 56中所得到的公式来确定。例如，对于压强我們有：

$$P = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{\frac{5}{3}}. \qquad (105.2)$$

条件(105.1)給出关于压强的数值不等式

$$P \gg 5 \cdot 10^8 Z^{\frac{10}{3}} \text{ 大气压。}$$

在上列各公式中，电子气体是假設为非相对論性的。这就要求費密界面动量 p_0 比 mc 小得多（参看 § 58），由此得出数值不等式

$$\rho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ 克/厘米}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ 大气压。}$$

当电子气体的密度和压强高到可以同上述数值比較时，电子气体变成相对論性的，而当滿足上述的逆不等式时，变成超相对論性的。在后一种情形下，物态方程由公式(58.4)所确定，根据这个方程式，

$$P = \frac{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{\frac{4}{3}}. \qquad (105.3)$$

再进一步提高密度就产生这样的状态：在这种状态下，热力学上有利的是由电子被原子核俘获（同时放出中微子）所构成的核反应。由于这种反应的結果，原子核的电荷減少（而其质量不变），一般来讲这就使得原子核的結合能減小，亦即使得它的质量亏損減少。虽然这种过程在能量上不利，但是当物质密度足够大时，由于电子数目減少，簡并化电子气体能量的減少足可以补偿过来。

① 与物质密度 $\rho \sim 20Z^2$ 克/厘米^3 对应的简并化温度为 $10^6 Z^{4/3}$ 度的数量級。

要写出确定上述核反应的"化学平衡"的热力学条件并不困难。可以把上述核反应写成化学符号等式的形式

$$A_Z + e^- = A_{Z-1} + \nu,$$

式中 A_Z 代表质量为 A、电荷为 Z 的原子核，e^- 代表电子，ν 代表中微子。中微子不受物质的阻滞，因而离开物体；这样的过程必然使得物体継續不断地冷却。因此在这种条件下热平衡沒有考虑的意义，除非假設物质的溫度等于0。同时平衡方程式中不必包含中微子的化学势。原子核的化学势主要决定于它們的內能，后者我們用 $-\varepsilon_{A,Z}$ 来代表(通常把 $\varepsilon_{A,Z}$ 的正值称为結合能)。最后，我們用 $\mu_e(n_e)$ 来代表电子气体的化学势，它是气体中电子数密度 n_e 的函数。于是化学平衡条件可写成形式

$$-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1},$$

引入符号 $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$，則可写成：

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

利用超相对論性简并化气体的化学势的公式 (58.2)，我們就可由此得到：

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2(\hbar c)^3}. \tag{105.4}$$

因此由平衡条件得出：电子密度为一常数值。这意味着：如果逐漸增加物质的密度，則当电子密度达到(105.4)的值时，就开始发生上述的核反应。如果継續压縮物质，那末就会有愈来愈多的原子核各俘获一个电子，以致电子总数减少，而其密度保持不变。除了电子密度以外，物质的压强也保持常数，并且仍旧主要决定于电子气体的压强；把(105.4)代入(105.3)后給出：

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3}. \tag{105.5}$$

这样的过程将一直持續到所有的原子核都各俘获住一个电子时为止。

在更高的密度和压强下，将发生电子被原子核进一步俘获，因而伴随着原子核电荷的进一步减少。結果，原子核包含的中子太多，以致变得不稳定而蜕变。当密度为 $\rho\sim3\cdot10^{11}$ 克/厘米^3(压强为 $P\sim10^{24}$ 大气压)时，中子就数目来讲开始超过电子，而当 $\rho\sim10^{12}$ 克/厘米^{3}时，则中子就其所产生的压强来讲也超过电子。从这里开始了密度的另一个范圍：在这个范圍内，物质可以被看成主要是中子的簡并化費密气体，而含有电子和各种原子核作为少量的杂质，它們的濃度由相应的核反应的平衡条件来确定。在这个范圍内物态方程为

$$P=\frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{5}\frac{\hbar^2}{m_n^{\frac{8}{3}}}\rho^{\frac{5}{3}},\tag{105.6}$$

式中 m_n 是中子的质量。

最后，当密度 $\rho\gg6\cdot10^{15}$ 克/厘米^{3}时，簡并化的中子气体变成超相对論性的，因而物态方程由公式①

$$P=\frac{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{4}\hbar c\left(\frac{\rho}{m_n}\right)^{\frac{4}{3}}\tag{105.7}$$

来确定。

但是在这种气体中，总是还存在一定数量的质子和电子，这些质子和电子是由于中子蜕变

$$n=p+e^-+\nu$$

的結果而产生的。虽然这种反应使得粒子总数增加，但是它在热力学上仍是有利的，因为中子的費密分布界限能量因此降低(应当

① 必須注意：当密度达到原子核物质密度的数量級(~10^{14} 克/厘米^3)时，中子所特有的相互作用核力就变得重要起来；在密度值的这个范圍内，公式(105.6)只具有定性的意义。至于当密度大大超过原子核的密度时(公式(105.7)适用于这个范圍)，則这种特有的核力对于物态方程来讲就可能重新变得不重要，因为这时核力不破坏中子气体的"理想性"。

提醒一下：每一种粒子——中子、质子和电子——各自占满自己的一系列状态)。定量的計算很容易实現，只要利用上述反应的“化学平衡”条件

$$\mu_n(n_n)=\mu_e(n_e)+\mu_p(n_p)$$

就行了，式中 μ_n, μ_p, μ_e 各为中子、质子和电子的化学势，它們是相应的粒子数密度的函数。但是质子数和电子数显然相等 ($n_p=n_e$)，而超相对論性簡并化气体的化学势正比于 $n^{\frac{1}{3}}$ 并且不依賴于粒子的质量(参看 (58.2))。因此上述条件給出 $n_n^{\frac{1}{3}}=2n_p^{\frac{1}{3}}$，由此得出

$$\frac{n_p}{n_n}=\frac{1}{8},$$

即质子数(和电子数)是中子数的八分之一。很容易驗証，这种情况几乎不影响物质的总压强(公式(105.7)乘以 0.96)。

§106. 大质量物体的平衡

我們来考虑质量很大的物体，它的各部分是靠万有引力維持在一起的。我們所知道的实际的大质量物体都是以星球的形态存在的，它們不断地輻射出能量来因而决不是处于热平衡状态。但是研究平衡状态下的大质量物体在理論上是很有兴趣的。这时我們将忽略掉温度对物态方程的影响，即我們所考虑的是处于絕对零度下的物体(“冷”物体)。因为在实际条件下外部表面的溫度比內部的溫度要低得多，因此考虑具有不等于零的恒定溫度的物体在任何情形下都是沒有物理意义的。

其次，我們假設物体是不轉动的；因此在平衡状态下它具有球体的形状，并且其中的密度分布是中心对称的。

物体中密度(和其它热力学量)的平衡分布可由下列各方程式

求出。牛顿引力势 φ 满足微分方程

$$\Delta\varphi=4\pi G\rho,$$

式中 ρ 为物质密度，G 为牛顿引力常数；在中心对称的情形下我們有：

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right)=4\pi G\rho. \qquad (106.1)$$

此外，在热平衡状态下必須滿足条件(25.2)；在引力場中质量为 m' 的粒子其势能为 $m'\varphi$，因此我們有：

$$\mu+m'\varphi=\text{常数}, \qquad (106.2)$$

式中 m' 是物体粒子的质量，μ 是物质在沒有外場时的化学势(为了簡单起見我們省略掉角标 0)。由(106.2)把 φ 用 μ 来表示，并把它代入方程式(106.1)，我們就可以把后者写成形式

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right)=-4\pi m'G\rho. \qquad (106.3)$$

当引力物体的质量增加时，它的平均密度自然也增加（这一論断将由下面的計算来证实)。因此当物体的总质量 M 足够大时，根据上节的叙述，可以把物体的物质考虑为电子的簡并化費密气体，最初是非相对論性的，当物体的质量更大时則是相对論性的。

非相对論性簡并化电子气体的化学势同物体密度 ρ 的关系为

$$\mu=\frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{2}\frac{h^2}{m_e m'^{\frac{2}{3}}}\rho^{\frac{2}{3}} \qquad (106.4)$$

$\Big($这个等式是代入了 $\rho=\frac{m'N}{V}$ 的公式(56.3)；m' 为对于每个电子来讲的物质质量，m_e 为电子质量$\Big)$。由此用 μ 来表示 ρ 并代入

(106.3)，我們就得到下列方程式①:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right)=-\lambda\mu^{\frac{3}{2}},\quad \lambda=\frac{2^{\frac{7}{2}}\,m_e^{\frac{3}{2}}m'^2G}{3\pi h^3}. \qquad (106.5)$$

这个方程式的有物理意义的解必須在坐标原点沒有奇异性：当 $r\to 0$ 时，$\mu\to$常数。由这个要求自动地得出一阶微商所应满足的条件:

$$\text{当 } r=0 \text{ 时},\quad \frac{d\mu}{dr}=0. \qquad (106.6)$$

由方程式(106.5)对 r 进行积分后，可以直接得出:

$$\frac{d\mu}{dr}=-\frac{\lambda}{r^2}\int_0^r r^2\mu^{\frac{3}{2}}\,dr.$$

对方程式(106.5)作簡单的量綱的考慮，就可以得出一系列重要的結果。方程式(106.5)的解只包含两个独立的參量——常数 λ 和物体的半徑 R，給定它們的值就单值地确定了解的选擇。由这两个量只可以构成一个具有长度量綱的量——R 本身——和一个具有能量量綱的量: $\frac{1}{\lambda^2R^4}$ (常数 λ 的量綱是厘米$^{-2}$·尔格$^{-\frac{1}{2}}$)。

① 对于由电子和原子核所构成的电中性气体，为什么可以把平衡条件写成(106.2)的形式，并以电子的化学势作为 μ，而以对于每个电子来讲的物质质量作为 m'——这是很容易看出的。实际上这个平衡条件是由考虑无限小量的物质从一个地方迁移到另一个地方而推导出来的(§25)。但是在这种由两种异号的带电粒子所构成的气体中，必須把这样的迁移想像为一定量中性物质的迁移(即电子和原子核一起迁移)。把两种异号的电荷分开，这在能量上是非常不利的，因为这时产生很强的电場。因此我們得到下列形式的平衡条件:

$$\mu_{核}+Z\mu_{电子}+(m_{核}+Zm_{电子})\varphi=0$$

(每一个核分配到 Z 个电子)。由于核的质量比电子的质量大得多，所以它們的化学势比 $\mu_{电子}$ 小得多。忽略掉 $\mu_{核}$ 并把上列方程式除以 Z，我們就得到:

$$\mu_{电子}+m'\varphi=0.$$

如果认为核的原子量大約是它們的原子序数的两倍，那末就可以假設 m' 等于质子质量的两倍($m'=2m_p$)。

因此函数 $\mu(r)$显然必须具有形式

$$\mu(r)=\frac{1}{\lambda^2 R^4}f\left(\frac{r}{R}\right), \tag{106.7}$$

式中 f 是只依赖于无量纲比值$\frac{r}{R}$的某一函数。因为密度 ρ 正比于 $\mu^{\frac{3}{2}}$，所以密度分布必须具有形式

$$\rho(r)=\frac{\text{常数}}{R^6}F\left(\frac{r}{R}\right).$$

因此当球的大小变化时，球内的密度分布按一种相似性规律而变化，并且在相似的点上密度反比于 R^6 而变化。特别是，球的平均密度反比于 R^6:

$$\bar{\rho}\propto\frac{1}{R^6}.$$

因而物体的总质量M反比于半徑的立方:

$$M\propto\frac{1}{R^3}.$$

这两个关系式也可以写成形式

$$R\propto M^{-\frac{1}{3}},\ \bar{\rho}\propto M^2. \tag{106.8}$$

因此处于平衡状态的球体其綫度反比于它的总质量的立方根，而平均密度正比于质量的平方。后一个結論证实了上面所作的假設: 引力物体的密度随着它的质量的增加而增加。

从下面的定性的討論可以預見到这一事实: 由非相对論性的簡并化費密气体所构成的引力球体可以在总质量M为任何值的情况下处于平衡状态。这种气体的粒子的总动能正比于$N\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$(参看(56.6))，也就是正比于$\frac{M^{\frac{5}{3}}}{R^2}$，而整个气体的引力势能是負的，并且正比于$\frac{M^2}{R}$。两个这种类型的式子之和（作为$R$的函数）可以在

任何M值下具有极小值，并且在极小点 $R\propto M^{-\frac{1}{3}}$。

把(106.7)代入(106.5)，并引入无量綱变量$\xi=\frac{r}{R}$，我們就发現：函数$f(\xi)$满足方程式

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{df}{d\xi}\right)=-f^{\frac{3}{2}}, \tag{106.9}$$

并以

$$f'(0)=0,\quad f(1)=0$$

为边界条件。这个方程式不能以解析的形式解出，而必須用数值积分。用这种方法可以求出：

$$f(0)=178.2,\quad f'(1)=-132.4.$$

借助于这两个数字值很容易确定常数MR^3的值。把方程式(106.1)乘以r^2dr并从0积分到R，我們就得到：

$$GM=R^2\frac{d\varphi}{dr}\bigg|_{r=R}=-\frac{R^2}{m'}\frac{d\mu}{dr}\bigg|_{r=R}=-\frac{f'(1)}{m'\lambda^2R^3},$$

由此得出[①]

$$MR^3=91.9\frac{\hbar^6}{G^3m_e^3m'^5}. \tag{106.10}$$

最后，很容易求出中心密度$\rho(0)$对平均密度$\bar{\rho}=\frac{3M}{4\pi R^3}$的比值为：

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}}=-\frac{f^{\frac{3}{2}}(0)}{3f'(1)}=5.99. \tag{106.11}$$

---

① 在前节中我們看到：当密度$\rho\gg 20Z^2$克/厘米³时，物质可以看成是非相对論性的簡并化电子气体。如果要求所考虑的球体的平均密度满足这个不等式，則对于它的质量得到条件

$$M\gg 5\times 10^{-3}Z\odot,$$

其中$\odot=1.99\times10^{33}$克是太阳的质量，并且m'被取为质子质量的两倍。相应于这样的质量的半徑小于$5\times10^4Z^{-1/3}$千米。

为供参考起見，可以指出：当$m'=2m_p$时，

$$MR^3=1.40\times10^{60}\ 克\cdot厘米^3。$$

在图 50 上(曲綫 1) 表示出比值$\dfrac{\rho(r)}{\rho(0)}$作为$\dfrac{r}{R}$的函数的曲綫。

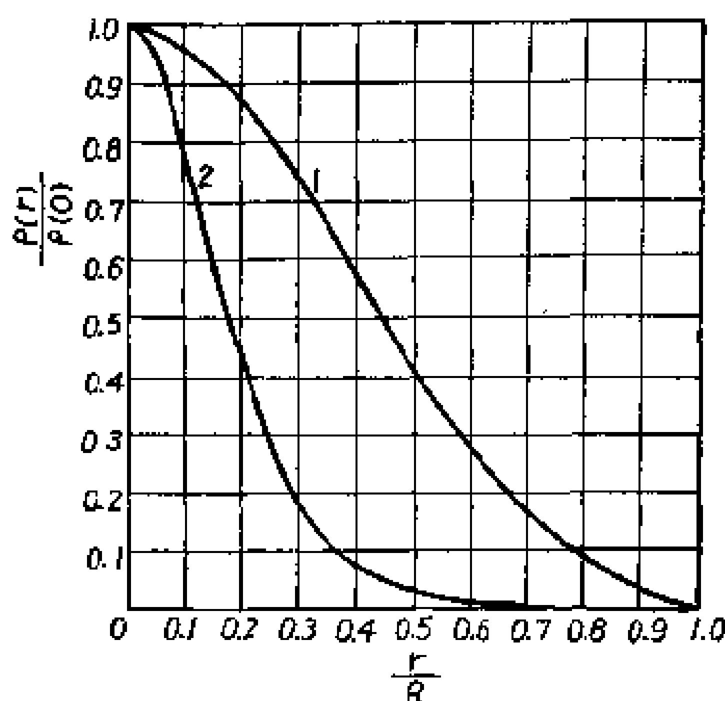


图 50

現在我們来研究由超相对論性的簡并化电子气体所构成的球体的平衡。这种气体的粒子的总动能正比于$N\left(\dfrac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$(参看(58.3)),也就是正比于$\dfrac{M^{\frac{4}{3}}}{R}$;而引力势能正比于$-\dfrac{M^2}{R}$。因此,这两个量以同样的方式依赖于$R$,因而它們的和也具有形式:常数$\cdot R^{-1}$。由此得出結論:一般来讲,物体不可能处于平衡状态:如果常数>0,则它有膨脹的趋势,直到气体变成非相对論性时为止;如果常数<0,则与总能量的降低相对应的是R趋向于 0,即物体将无限制地收縮。只有在常数=0 的特殊情形下,物体才可能处于平衡状态,并且是处于R为任意值的随遇平衡状态。

这些定性的討論自然完全被定量的精确分析所证实。所考虑的相对論性气体的化学势同密度的关系为(参看(58.2)):

$$\mu=(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\hbar c\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{\frac{1}{3}}. \qquad (106.12)$$

代替方程式(106.5)，我們現在得到：

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right)=-\lambda\mu^3,\qquad \lambda=\frac{4Gm'^2}{3\pi c^3\hbar^3}.\qquad(106.13)$$

現在 λ 的量綱为尔格$^{-2}$厘米$^{-2}$，注意到这一点，我們就发現：函数 $\mu(r)$必須具有形式

$$\mu(r)=\frac{1}{R\sqrt{\lambda}}f\left(\frac{r}{R}\right),\qquad(106.14)$$

而密度分布为

$$\rho(r)=\frac{常数}{R^3}F\left(\frac{r}{R}\right).$$

因此平均密度現在是反比于 R^3，而总质量 $M\propto R^3\bar{\rho}$ 是一个与球体大小无关的常数：

$$\bar{\rho}\propto\frac{1}{R^3},\quad M=常数\equiv M_0.\qquad(106.15)$$

M_0 是质量的唯一值，只有在这个值时平衡才是可能的；当 $M>M_0$ 时，物体有无限收縮的趋势，而当 $M<M_0$ 时，物体又有膨脹的趋势。

(106.14)中的函数 $f(\xi)$所滿足的方程式是：

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{df}{d\xi}\right)=-f^3,\quad f'(0)=0,\quad f(1)=0.\quad(106.16)$$

要精确地計算“临界质量”M_0，必須把这个方程式进行数值积分。我們現在得到：

$$f(0)=6.897,\quad f'(1)=-2.018.$$

对于总质量我們求出：

$$GM_0=R^2\frac{d\varphi}{dr}\bigg|_{r=R}=-\frac{f'(1)}{m'\sqrt{\lambda}},$$

由此得出

$$M_0=\frac{3.1}{m'^2}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{\frac{3}{2}}.\qquad(106.17)$$

令 m' 等于质子质量的两倍，我們就得到 $M_0=1.45\odot$。最后，中心密度对平均密度的比值等于

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}}=-\frac{f^3(0)}{3f'(1)}=54.2.$$

在图 50 中(曲綫 2) 給出在超相对論性的情形下$\dfrac{\rho(r)}{\rho(0)}$作为$\dfrac{r}{R}$的函数的曲綫。

上面所得到的关于平衡"冷"球体的质量和半徑之間的依賴关系的結果，可以用一条确定 $M=M(R)$的依賴关系的单一曲綫的形式在R的整个变化范圍內表示出来。当R很大（因而物体的密度很小)时，电子气体可以看成是非相对論性的，因而函数 $M(R)$按 $M\propto R^{-3}$ 的定律而下降。当R足够小时，密度是这样大，以致于发生超相对論性的情形，这时函数$M(R)$差不多是常数而等于M_0（严格地讲，当 $R\to 0$ 时，$M(R)\to M_0$)。在图 51 中表示出取 $m'==2m_p$ 而計算出来的 $M=M(R)$ 曲綫[①]。必須注意到：极限值 $1.45\odot$是非常徐緩地到达的；这是因为：密度随着离开球体中心的程度而很快下降；因此气体可以在球心附近已經是超相对論性的、而同时在球体的大部分体积內却还是非相对論性的。还应当指

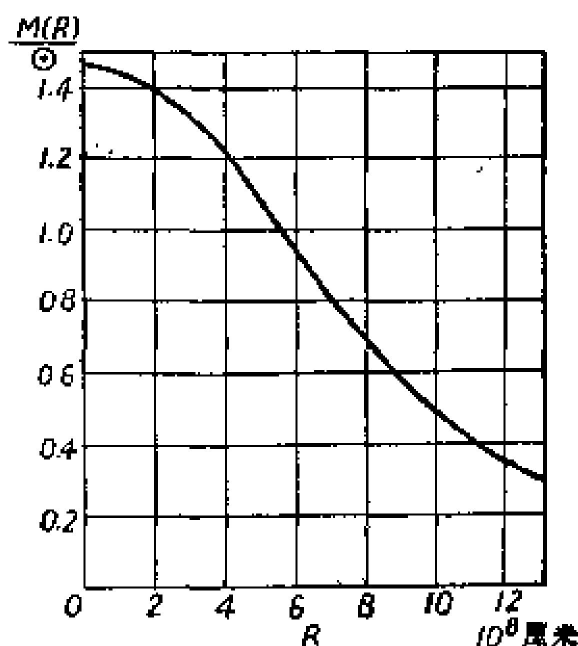


图 51

① 构成曲綫的中間部分的办法是把方程式(106.3)用簡并化气体的精确物态方程来进行数值积分，亦即通过化学势同密度的关系式

$$\rho=\frac{m'}{3\pi^2\hbar^3}p_0^3=\frac{m'}{3\pi^2\hbar^3}\left(\frac{\mu^2}{c^2}-m_e^2c^2\right)^{\frac{3}{2}}$$

（式中 p_0 为費密界限动量)来把方程式(106.3)进行数值积分。

出：曲綫的开始部分(R太小的部分)是沒有实际物理意义的。事实上，当半径足够小时，密度变得如此之大，以致在物质中开始发生核反应(参看§105)。这时随着密度的增加，压强的增长比$\rho^{\frac{4}{3}}$更慢，而在这样的物态方程下，一般来讲，任何平衡都是不可能的①。

最后，当R值太大(因而M太小)时这条曲綫也是失去意义的；如以前所证明的(参看第412頁上的底注)，我們所利用的物态方程在这个范圍內已不适用。与此相联系，应当指出："冷"物体所可能一般具有的大小存在着一个上限。事实上，在图51上与物体的大綫度相对应的是小质量和小密度。但是当密度足够小时，物质将处于通常的"原子的"状态，並且在我們所感兴趣的低溫下将成为固体。由这样的物质所构成的物体，当进一步减少它的质量时，其大小显然要减小而不会像图51那样反而增加。因而$R=R(M)$的实际曲綫必然在某一M值具有极大值。

半徑的这个极大值的数量級很容易确定出来，只要注意到：这个半徑必須相当于这样一个密度，在这个密度下，电子同原子核的相互作用变得重要起来，即这个半徑必須相当于

$$\rho\sim\left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m'Z^2$$

的密度(参看(105.1))。把这个关系式同(106.10)式組合起来，我們就得到：

$$R_{\max}\sim\frac{\hbar^2}{G^{\frac{1}{2}}em_e m'Z^{\frac{1}{3}}}\sim10^5\frac{m_p}{m'Z^{\frac{1}{3}}}\text{千米。}\qquad(106.18)$$

① 如果化学势正比于密度的某次冪：$\mu\propto\rho^n$(因而$P\propto\rho^{n+1}$)，則物体的內能正比于$V\rho^{n+1}$，亦即正比于M^{n+1}/R^{3n}；而引力势能仍旧正比于$-M^2/R$。于是很容易看出：当$n<1/3$时，两个这种类型的式子之和作为R的函数虽然也具有极值，但这个极值是它的极大值而不是极小值。

§107. 引力物体的能量

大家知道，物体的引力势能 $E_{引力}$ 是把

$$E_{引力}=\frac{1}{2}\int\rho\varphi dV \tag{107.1}$$

遍及物体的整个体积进行积分来确定的。但是从这个量的另一种表达式出发对我們更为方便，这种表达式可以用下列方式求得。我們設想：物体是由从无穷远"取来"的物质逐漸"构成"的。設 $M(r)$ 是半徑为 r 的球內所包含的物质的质量。我們假設：r 为某一値时的质量 $M(r)$ 是我們已經从无穷远"拿来"的；于是为了"增加"一附加质量 $dM(r)$ 所需作的功，就等于这一质量(分布在一半徑为 r、厚度为 dr 的球壳內)在质量 $M(r)$ 的引力場內的势能，即等于

$$-\frac{GM(r)dM(r)}{r}.$$

因此半徑为 R 的球体其总引力势能为

$$E_{引力}=-G\int\frac{M(r)dM(r)}{r}. \tag{107.2}$$

把平衡条件(106.2)进行微分，我們得到：

$$v\frac{dP}{dr}+m'\frac{d\varphi}{dr}=0$$

$\left(\text{微分必須在恒温下进行，}\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T=v\text{是屬于一个粒子的体积}\right)$。微商 $-\frac{d\varphi}{dr}$ 是从中心作用到在距离 r 处的单位质量的引力，因此等于 $-\frac{GM(r)}{r^2}$。再引入密度 $\rho=\frac{m'}{v}$，我們就得到：

$$\frac{1}{\rho}\frac{dP}{dr}=-\frac{GM(r)}{r^2}. \tag{107.3}$$

我們根据这个等式把 $-\frac{GM(r)}{r}=\frac{r}{\rho}\frac{dP}{dr}$ 代入(107.2)，并把 $dM(r)$ 写成形式 $\rho(r)\cdot 4\pi r^2 dr$:

$$E_{引力}=4\pi\int_0^R r^3\frac{dP}{dr}dr,$$

然后进行分部积分(考虑到：在物体的表面上，$P(R)=0$，并且当 $r\to 0$ 时，$r^3P\to 0$):

$$E_{引力}=-12\pi\int_0^R Pr^2dr,$$

即

$$E_{引力}=-3\int PdV. \tag{107.4}$$

因此，平衡物体的引力势能可以表示为它的压强对体积积分的形式。

我們把这个公式应用到在上节中所考虑的由簡并化費密气体所构成的物体上去。我們以普遍形式来进行計算，并假設：物质的化学势正比于它的密度的某次冪:

$$\mu=K\rho^n. \tag{107.5}$$

考虑到：$d\mu=vdP=\frac{m'}{\rho}dP$，我們就发現：压强正比于

$$P=\frac{n}{n+1}\frac{K}{m'}\rho^{n+1}. \tag{107.6}$$

在平衡条件

$$\frac{\mu}{m'}+\varphi=常数$$

中，右边的常数就是物体表面上的势，因为在表面上 μ 变成 0；这个势等于 $-\frac{GM}{R}$（$M=M(R)$ 是物体的总质量），因此可以写成:

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

把这个式子代入决定引力势能的积分(107.1)，并利用公式(107.5—6)，我們求出：

$$E_{\text{引力}} = -\frac{1}{2m'}\int \mu\rho dV - \frac{GM}{2R}\int \rho dV =$$

$$= -\frac{K}{2m'}\int \rho^{n+1} dV - \frac{GM^2}{2R} = -\frac{n+1}{2n}\int PdV - \frac{GM^2}{2R}.$$

最后，根据(107.4)把等式右边的积分用$E_{\text{引力}}$来表示，我們就得到：

$$E_{\text{引力}} = \frac{n+1}{6n}E_{\text{引力}} - \frac{GM^2}{2R},$$

由此得出

$$E_{\text{引力}} = -\frac{3n}{5n-1}\frac{GM^2}{R}. \qquad (107.7)$$

因此，物体的引力势能可以通过它的总质量和半徑由一个簡单的公式表示出来。

对于物体內部的热能E也可以得到一个类似的公式。屬于一个粒子的內能等于$\mu - Pv$(在温度和熵等于0的条件下)；因此单位体积的能量为

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\rho\mu}{m'} - P,$$

把(107.5)和(107.6)代入，得到

$$\frac{K}{m'}\frac{\rho^{n+1}}{n+1} = \frac{P}{n}.$$

因此整个物体內部的热能为

$$E = \frac{1}{n}\int PdV = -\frac{1}{3n}E_{\text{引力}} = \frac{1}{5n-1}\frac{GM^2}{R}. \qquad (107.8)$$

最后，物体的总能量为

$$E_{\text{总}} = E + E_{\text{引力}} = -\frac{3n-1}{5n-1}\frac{GM^2}{R}. \qquad (107.9)$$

对于非相对論性的簡并化气体，我們有 $n=\frac{2}{3}$，因此①

$$E_{\text{引力}}=-\frac{6}{7}\frac{GM^2}{R},\quad E=\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R},\quad E_{\text{总}}=-\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}. \tag{107.10}$$

而在超相对論性的情形下，我們有 $n=\frac{1}{3}$，因此

$$E_{\text{引力}}=-E=-\frac{3}{2}\frac{GM^2}{R},\quad E_{\text{总}}=0. \tag{107.11}$$

总能量在这种情形下等于 0，这与前一节关于这种物体的平衡所作的定性的討論是一致的。

§ 108. “中子球体”的平衡

对于大质量的物体存在着两种可能的平衡状态。一种可能性相当于物质的电子-原子核状态，这就是我們在 § 106 中进行数值計算时所假設的。另一种可能性则相当于物质的“中子”状态，在这种状态，差不多所有的电子都被质子所俘获，因而物质可以看成是中子气体。当物体的质量足够大时，第二种可能性必然变得比第一种可能性在热力学上更为有利。虽然原子核和电子轉变成自由中子也要耗費相当大的能量，但是当物体的总质量足够大时，由于物体的大小减小和密度增加，引力能量的釋放(参看下面)足可以把这种損耗补偿过来。

首先我們来研究这样的問題：在什么条件下物体的中子状态可以相当于什么样的热力学平衡（那怕是亚稳定的状态）。为此，我們从平衡条件

$$\mu+m_n\varphi=\text{常数}$$

出发，式中 μ 为化学势(属于一个中子的热力势)，m_n 为中子质量，

① 值得注意：在这种情形下，$2E=-E_{\text{引力}}$，这与力学中适用于按牛頓定律相互作用的粒子系統的維里定理是一致的(参看本教程第一卷“力学”，§ 10)。

φ为引力势。

因为在物体的表面上压强必须等于0，因此物质必然有一定的外层具有不大的压强和密度，因而处于电子-原子核状态。虽然这一层“壳”的厚度也可能与内部稠密的中子“核”的半徑相比較，但是由于这一层的密度很小，因此可以认为它的总质量比“核”的质量小得多[1]。

我們来比較 $\mu+m_n\varphi$ 在两个地方的值：在稠密的核中靠近其边界的值和在壳的外部边界附近的值。在这些点的引力势可以认为各等于 $-\frac{GM}{R}$ 和 $-\frac{GM}{R'}$，其中 R 和 R' 各为核和壳的半徑，而 M 为核的质量，在我們所作的近似下，可以认为它是同物体的总质量一致的。至于化学势，則在这两种情形下主要都决定于相应粒子的内能(結合能)，因为粒子的結合能比它們的热能要大得多。因此可以令这两种化学势之差就等于每单位原子量的中性原子(即原子核和 Z 个电子)的静止能量和中子的静止能量之差；我們把这个量用 Δ 来表示[2]。因此令 $\mu+m_n\varphi$ 在所考虑的两个地方的值相等，我們就得到：

$$m_nMG\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R'}\right)=\Delta.$$

由此可以看出：不論半徑 R' 的值如何，由中子所构成的核的质量和半徑，在任何情况下都必須滿足不等式

$$\frac{m_nMG}{R}>\Delta. \tag{108.1}$$

从另一方面来看，把 § 106 的結果应用到由簡并化(非相对論性)中子气体所构成的球体上去，我們就求出：M 和 R 是由下列关

---

[1] 自然，在“核”和“壳”之間并沒有任何显著的边界存在，它們之間是以連續的方式过渡的。

[2] Δ/c^2 就是原子核和中子的所謂“斂集率”之差再乘以质量的原子核单位。

系式彼此联系起来的:

$$MR^3=91.9\frac{h^6}{G^3m_n^8}=7.2\times10^{51}\text{克}\cdot\text{厘米}^3 \qquad (108.2)$$

(这就是公式(106.10),但式中必须把 m_e 和 m' 改为 m_n)。由此把 M 用 R 来表示并代入(108.1),我們就得到对于 M 的不等式。用数字值来表示时,它給出:

$$M>\sim0.2\odot.$$

例如,如取氧的 Δ 值,则我們得到 $M>0.17\odot$,如取铁的 Δ 值,则 $M>0.18\odot$。这样的质量相当于半徑 $R<26$ 千米。

所得到的这个不等式确定出质量的下限,在这个下限以下物体的"中子"状态就根本不可能是稳定的了。但是满足这个不等式也还不能保证状态是完全稳定的,状态也可能是亚稳定的。为了确定亚稳定的界限,必须比較物体在中子状态和电子-原子核状态的总能量。从一方面来讲,整个质量 M 从电子-原子核状态轉变到中子状态要求损耗能量

$$\frac{M}{m_n}\Delta$$

以补償原子核的結合能。从另一方面来讲,由于物体的收縮又同时发生能量的釋放;根据公式(107.10),这一能量增益等于

$$\frac{3GM^2}{7}\left(\frac{1}{R_n}-\frac{1}{R_e}\right),$$

式中 R_n 为物体在中子状态的半徑,由公式(108.2)所确定;R_e 为物体在电子-原子核状态的半徑,由公式(106.10)所确定。因为 $R_e\gg R_n$,所以可以忽略 $\frac{1}{R_e}$ 不計,因而我們得到下列保证物体的中子状态完全稳定的条件(R_n 的角标被省略掉):

$$\frac{3m_nGM}{7R}>\Delta. \qquad (108.3)$$

把这个条件同条件(108.1)进行比較,并考虑到(108.2),我們就

看到：由不等式(108.3)所确定的下限质量等于由(108.2)所得到的质量的$\left(\frac{7}{3}\right)^{\frac{3}{4}}=1.89$倍。因此，用数字值来表示时，中子状态的亚稳定界限是在

$$M\cong\frac{1}{3}\odot$$

的情形(这时半徑 $R\cong 22$ 千米)①。

現在我們来討論"中子"物体处于平衡状态时其质量的上限問題。假如我們应用 § 106 的結果(公式(106.17)，但以m_n代替m')，那末我們就会得到这个上限值为 $6\odot$。但是实际上，§ 106 的結果不适用于这里所考虑的情形，原因如下：在相对論性的中子气体中，粒子的动能与静止能量同数量級(或更大)②。由于这个緣故，牛顿引力理論已变得不能适用，而必須根据广义相对論来进行計算。同时我們在下面将会看到，超相对論性的情形是根本达不到的；因此必須用簡并化费密气体的精确的物态方程(在 § 58 的习題 3 中所推导出来的参量方程)来进行計算。

进行計算的办法是把中心对称的静引力場方程进行数值积分，所得到的結果如下③：

平衡中子球体质量的极限值只等于 $M_{max}=0.76\odot$，并且这个值当它的半徑为有限值(等于 $R_{min}=9.42$ 千米)时就已經达到；在图 52中表示出所得到的质量M对半徑R的依賴关系的曲綫。因此，

① 这时物体的平均密度等于 1.4×10^{13} 克/厘米^3，因此中子气体实际上仍旧可以认为是非相对論性的，因而我們在上面所用过的各公式仍旧适用。

② 在相对論性的电子气体中，粒子的动能虽然也与电子的静止能量同数量級，但是同构成物质主要质量的原子核的静止能量比較起来仍旧小得多。

③ 关于計算的細节，可参看原始文献 J. R. Oppenheimer, G. Volkoff, *Phys. Rev.*, **55**, 374 (1939)。

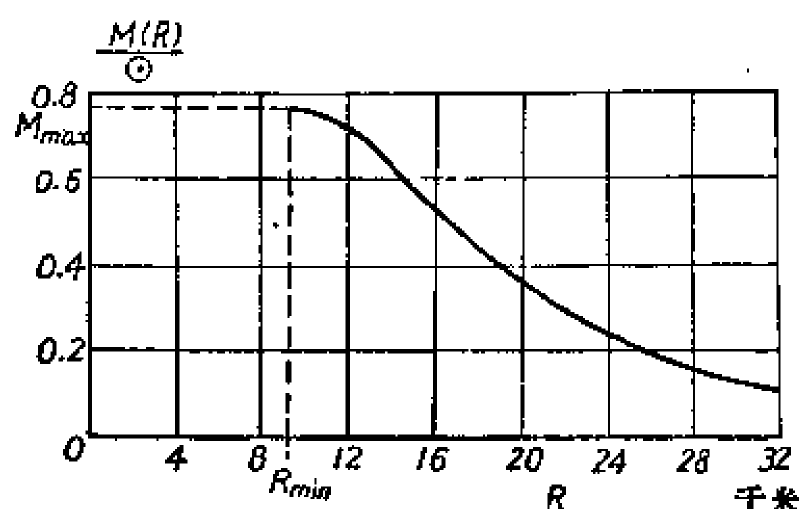


图 52

质量更大或半徑更小的稳定的中子球体是不可能存在的[①]。

現在要問：质量超过 M_{max} 的物体其行为如何。首先，这样的物体必然有无限制地收縮的趋势——这是很显然的。要解釋这种收縮的性质和进程，需要研究引力方程的非稳定解。这样的研究只对物态方程的最簡单情形 $P=0$ 进行过，亦即只对由极稀薄的物质所构成的球体进行过；这种研究对于精确的物态方程的普遍情形来說可能也正确地表示出过程的性质。詳細情况可參看原始文献[②]，我們在这里只指出一些普遍的結論。

从一个相距很远的观察者（在无穷远处的伽利略参照系）的观点来看，球体是这样收縮的：它的半徑漸近地趋向于它的引力半徑的值 $\left(2M_{引力}\frac{G}{c^2}\right)$；收縮率以相应的漸近方式趋向于零。从一个"当

① 在这里的质量 M 我們是指乘积 $M=Nm_n$，其中 N 为球体中的中子总数。必須注意：这个质量与确定物体引力場的引力质量 $M_{引力}$ 并不一致；由于"引力质量亏損"的緣故，$M_{引力}$ 总是 $<M$。当 $M=M_{max}$ 时，引力质量 $M_{引力}=0.72⊙$。

图 52 上的曲綫在 $R=R_{min}$ 处的端点实际上是把引力方程积分后所得到的曲綫 $M=M(R)$ 的极大点；这条曲綫还继續延伸到极大点以内半徑較小的地方，并且在曲綫的这一部分 M 是随 R 的减小而减小的。虽然如此，但是曲綫的这一部分并不相当于球体的稳定平衡。

② J. R. Oppenheimer, H. Snyder, *Phys. Rev.*, **56**, 455 (1939)。

地的”参照系的观点来看，物质以接近于光速的速率向內“坍塌”，并且在一个有限的“固有”时間內到达球心。

物质的不等于 0 的压强对收缩过程在量的方面的影响如何，例如，球体的质量至少要多大才能使这种过程成为可能，——像这样的問題仍旧是沒有解决的。

第十二章　起伏

§109. 高斯分布

我們已經一再强調过：表征处于平衡状态的宏观物体的各物理量，实际上总是在很大的精确程度上等于它們的平均值。但是离开平均值的偏差不管它們多么小总是存在的（通常說：这些量在起伏），因而发生寻求这些偏差的几率分布的問題。

我們来考虑某一閉合系統，幷設 f 为某一表征整个系統或它的某一部分的物理量（在前一种情况下，这个量不一定要像能量那样在閉合系統中严格地保持恒定）。

我們将认为 f 是这样一个量：假如給定它一个确定值（与它的平均值 $\bar{f}$ 相差很显著），那末就可以用它来表征一定的非完全平衡的状态。换句話說，这个量的弛豫时間应当比系統中可能发生的其它趋近于平衡的过程的弛豫时間大得多。屬于系統中任何不太小的部分的大多数物理量都滿足这个条件。这样的量的起伏称为热力学起伏。

在§7中引入熵这个概念的时候，我們已經强調指出：这个量按它本身的实質来讲，只能相对于不太小的有限的时間間隔来定义，因而在任何情况下都不能討論它的瞬时值。因此虽然平衡物体中連續不断地发生着起伏，但是却不能严格地讲它的熵按怎样的进程在变化。

虽然如此，但是在研究起伏的时候，可以非常合理地引入一个純粹形式的关于“熵的改变”的概念如下。設 $S(f)$ 是处于不完全平衡状态的物体的熵，这个不完全平衡状态由 f 这个量的一个給定值来表征；自然，f 不一定十分靠近在完全平衡状态的平均值 $\bar{f}$，

換句話說，$f-\bar{f}$ 之差不一定在平均起伏的范圍之內。这个定义不是完全单值的，因为在同一給定的 f 下，还可能有各种各样的不完全平衡。精确的表述是：应当考虑在給定的 f 值下所可能的最完全的統計平衡。

因此，只有在 $f-\bar{f}$ 之差不太小的情况下，函数 $S(f)$ 才具有熵这个名詞的含义。虽然如此，但是在 f 对 $\bar{f}$ 的起伏性的偏离下，我們也以純粹形式的方式来考虑这样定义的函数 $S(f)$。

为了方便起見，以后我們总是把平均值 $\bar{f}$ 从 f 減去，即用 $x=f-\bar{f}$ 这个量来代替 f 本身。相应地，S 也应当表示为 x 的函数的形式：

$$S=S(x).$$

在§7中所作的那些推論表明：如果把系統的熵形式地考虑为子系統的能量精确值的函数，那末函数 $e^{\frac{S}{k}}$ 就給出这些能量的几率分布(公式(7.17))。但是很容易看出：在这些推論中根本沒有用到能量所特有的任何性质。因此，利用与函数 $S(x)$ 完全类似的推論，引到这样的結果：x 这个量的值在 x 和 $x+dx$ 之間的間隔內的几率正比于 $e^{S(x)/k}$。把这个几率用 $w(x)dx$ 来表示，我們有：

$$w(x)dx=\text{常数}\ e^{\frac{S(x)}{k}}dx. \tag{109.1}$$

在討論进一步可以从这个公式作出哪些推論以前，应当先考虑一下这个公式的适用范圍。推导出公式(109.1)的全部根据隐含着这样的要求：x 这个量的行为必須是經典的[①]。因此我們必須求出保証量子效应可以忽略不計的条件。

在量子力学中大家知道，在准經典的情形下，在能量和某一量 x 二者的量子不准度之間存在着关系式

① 自然这并不意味着整个系統必須是經典的。除 x 以外其它屬于系統的量可以是量子性的。

$$\Delta E \Delta x \sim h\dot{x},$$

式中 $\dot{x}$ 是 x 这个量的經典的变化率①。

我們所感兴趣的 x 这个量如果具有非平衡值，那末它就将随时間而变化，它的变化率可以用时間常数 τ 来表征②：$\dot{x}\sim\frac{x}{\tau}$，因此

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{hx}{\tau}.$$

显然，如果說 x 具有确定的值，那末只能在 x 这个量的量子不准度很小的条件下：$\Delta x \ll x$，由此得出

$$\Delta E \gg \frac{h}{\tau}.$$

由此可見，能量的量子不准度必須比 $\frac{h}{\tau}$ 大得多。因而系統的熵同时具有不准度

$$\Delta S \gg \frac{h}{\tau T}.$$

要使公式(109.1)具有实际意义，显然必須使熵的不准度比 k 小得多：$\Delta S \ll k$，由此得出

$$kT \gg \frac{h}{\tau}, \qquad \tau \gg \frac{h}{kT}. \tag{109.2}$$

这就是所求的条件。当溫度太低或 x 这个量的变化太快（τ 太小）时，起伏就不能再看成是热力学起伏了，而是純量子的起伏起着首要的作用。

現在我們回到(109.1)式。熵 S 在 $x=\bar{x}=0$ 时具有极大值。因此

---

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§14，公式(14.11)。

② 时間 τ 并不一定是 x 这个量达到平衡值的弛豫时間，如果 x 这个量是在受到振动的情况下趋向于 $\bar{x}$，那 τ 可以小于弛豫时間。例如，如果我們所討論的是物体的某一小部分（其線度 $\sim a$）中压强的变化，那末 τ 与波长为 $\lambda\sim a$ 的声振动的周期同数量級，即 $\tau\sim a/c$，其中 c 为声速。

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0}=0, \qquad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0}<0.$$

x 这个量在起伏时是很小的。把 $S(x)$ 按 x 的冪次展开成級数，并只取到二次項，我們得到：

$$S(x)=S(0)-\frac{\beta}{2}x^2,$$

式中 β 是一正常数。代入 (109.1)，我們就得到下列形式的分布几率：

$$w(x)dx=Ae^{-\frac{\beta x^2}{2k}}dx.$$

归一化常数 A 由条件

$$A\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta x^2}{2k}}dx=1$$

所給出。虽然我們在这里所用的 $w(x)$ 的表达式只适用于很小的 x，但是由于被积函数随 $|x|$ 的增加而很快地下降，所以积分范圍仍旧可以遍及从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的所有值。进行积分后，我們得到 $A=\sqrt{\beta/2\pi k}$.

因此起伏 x 的不同值的几率分布由公式

$$w(x)dx=\sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}}e^{-\frac{\beta x^2}{2k}}dx \tag{109.3}$$

所确定。这种类型的分布称为高斯分布；它在 $x=0$ 处具有极大值，并在 $x=0$ 的两側对称地随着 $|x|$ 的增加而很快下降。

起伏的均方值等于

$$\overline{x^2}=\sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}}\int_{-\infty}^{+\infty}x^2e^{-\frac{\beta x^2}{2k}}dx=\frac{k}{\beta}. \tag{109.4}$$

因此 $\beta=k/\overline{x^2}$，因而我們可以把高斯分布写成形式

$$w(x)dx=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}}e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}}dx. \tag{109.5}$$

由此可見，$\overline{x^2}$ 愈小，則 $w(x)$ 的极大値愈尖銳——这原是理所当

然的。

知道了均方值 $\overline{x^2}$，就可以求出任何函数 $\varphi(x)$ 的起伏均方值。由于 x 很小，所以我們有：

$$\Delta\varphi=\left.\frac{d\varphi}{dx}\right|_{x=0}x,$$

由此得出

$$\overline{\Delta\varphi^2}=\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2_{x=0}\overline{x^2}. \qquad (109.6)$$

§ 110. 几个热力学量的高斯分布

在上节中，我們所研究的是只有一个热力学量离开其平均值的偏差的几率，而并不考虑到其它量的值如何，亦即认为它們的值是任意的①。用类似的方式也可以确定一系列热力学量同时离开各自的平均值的偏差的几率；我們用 x_1，x_2，…，x_n来代表这些偏差。

我們引入熵 $S(x_1,\cdots,x_n)$作为所有x_1，x_2，…，x_n这些量的函数，而对于几率分布来讲，有类似于(109.1)的表达式

$$w\,dx_1dx_2\cdots dx_n=\text{常数}\ e^{\frac{S}{k}}\,dx_1dx_2\cdots dx_n. \qquad (110.1)$$

我們把 S 按 x_i 的冪次展开；取到二次项，则 $S-S_0$之差可以表示为負的二次型的形式

$$S-S_0=-\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n}\beta_{ik}x_ix_k.$$

β_{ik} 是 S 的二阶微商，所以显然 $\beta_{ik}=\beta_{ki}$。以后我們将省略掉求和符号，而把凡是出現两次的角标都理解为(遍及从 1 到 n 的所有值的)求和。于是我們可以写成：

① 这意味着：我們在 § 109 中所用的函数 $S(x)$ 是熵在給定的、非平衡的 x 值下所可能取的最大值。

$$S-S_0=-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k. \tag{110.2}$$

把这个式子代入(110.1)，我們就得到所求的几率分布的表达式

$$w=A\exp\left(-\frac{1}{2k}\beta_{ik}x_ix_k\right).$$

常数 A 由归一化条件

$$A\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{1}{2k}\beta_{ik}x_ix_k\right)dx_1\cdots dx_n=1$$

来确定。和 § 109 中的理由一样，在这里相对于每一个 x_i 的积分也都可以从 $-\infty$ 积到 $+\infty$。我們以下列方式来进行积分。我們把 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 这些量进行綫性变换

$$x_i=a_{ik}x'_k, \tag{110.3}$$

这个变换把二次型 $\frac{1}{k}\beta_{ik}x_ix_k$ 变换成諸平方 $x_i'^2$ 之和。为了满足

$$\frac{1}{k}\beta_{ik}x_ix_k=\sum x_i'^2,$$

亦即满足

$$\frac{1}{k}\beta_{ik}x_ix_k=x'_ix'_k\delta_{ik}$$

(式中 δ_{ik} 当 $i\neq k$ 时等于 0，当 $i=k$ 时等于 1)，就必須使变换系数 a_{ik} 满足

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km}=k\delta_{lm} \tag{110.4}$$

的关系——只要把 (110.3) 代入 $\frac{1}{k}\beta_{ik}x_ix_k$，就可以看出这一点。大家知道，由 $a_{il}b_{lk}$ 这些和式所构成的行列式等于行列式 $|a_{ik}|$ 和 $|b_{ik}|$ 之积；对于更多的行列式来讲，情况是类似的。因为行列式 $|\delta_{ik}|=1$，所以由 a_{ik} 这些变换系数和 β_{ik} 之間的关系式 (110.4) 可以得出

$$\beta a^2=k^n, \tag{110.5}$$

式中 β 和 a 代表行列式 $|\beta_{ik}|$ 和 $|a_{ik}|$。

在归一化积分中进行这个变换，因为雅可俾式 $\frac{\partial(x_1\cdots x_n)}{\partial(x_1'\cdots x_n')}=a$，我們得到：

$$Aa\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{1}{2}\sum x_i'^2}\,dx_1'\cdots dx_n'=1.$$

这个积分現在分离成 n 个积分之积，求出这些积分并考虑到 (110.5)，我們就得到：

$$A=(2\pi k)^{-\frac{n}{2}}\sqrt{\beta}.$$

因此我們最后求出几个量的高斯分布的形式为

$$w=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}}\exp\left(-\frac{1}{2k}\beta_{ik}x_ix_k\right). \tag{110.6}$$

我們引入

$$X_i=-\frac{\partial S}{\partial x_i}=\beta_{ik}x_k \tag{110.7}$$

这些量，并来計算 x_iX_k 这些乘积的平均值：

$$\overline{x_iX_k}=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}}\int\cdots\int x_i\beta_{kl}x_l\exp\left(-\frac{1}{2k}\beta_{ik}x_ix_k\right)dx_1\cdots dx_n.$$

为了求出这个积分，我們暫时假設：平均值 $\bar{x}_i$ 不等于 0，而等于某一有限值 x_{i0}。于是在(110.6)中我們必須把 x_i 写成 x_i-x_{i0}，并且按平均值的定义我們得到：

$$\overline{x_i}=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi k)^{\frac{n}{2}}}\int\cdots\int x_i\exp\left[-\frac{1}{2k}\beta_{ik}(x_i-x_{i0})(x_k-x_{k0})\right]dx_1\cdots dx_n=x_{i0}.$$

把这个等式对 x_{k0} 进行微分，随后又重新令所有的 $x_{10},\cdots,x_{n0}$ 都等于 0，于是在右边我們得到 δ_{ik}，而在左边所得到的正是我們所求的积分 $\overline{x_iX_k}$ 除以 k。

因此我們得到:

$$\overline{x_i X_k}=k\delta_{ik}. \tag{110.8}$$

把(110.7)式代入上式(为了方便起見把角标的符号换了一下),我們就得到:

$$\beta_{ml}\overline{x_l x_k}=k\delta_{mk}.$$

我們把这个等式两端乘以 β_{im}^{-1}(即乘以 β_{im} 的逆矩陣元),并相对于角标 m 进行求和:

$$\beta_{im}^{-1}\beta_{ml}\overline{x_l x_k}=k\beta_{im}^{-1}\delta_{mk}=k\beta_{ik}^{-1}.$$

但是根据逆矩陣的定义,$\beta_{im}^{-1}\beta_{ml}=\delta_{il}$,所以我們得到①:

$$\overline{x_i x_k}=k\beta_{ik}^{-1}. \tag{110.9}$$

最后,我們来計算 $\overline{X_i X_k}$。根据(110.7)和(110.8),我們得到 $\overline{X_i X_k}=\beta_{il}\overline{x_l X_k}=k\beta_{il}\delta_{lk}$,因此

$$\overline{X_i X_k}=k\beta_{ik}. \tag{110.10}$$

也可以很容易求出 $x_1, x_2, \ldots, x_n$ 这些量的任意函数 $f(x_1\cdots x_n)$ 的均方起伏。因为离开平均值的偏差很小,所以 $\Delta f=\frac{\partial f}{\partial x_i}x_i$。在这里 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 这些微商都是取 $x_1=0, \cdots, x_n=0$ 时的值。由此得出

$$\overline{(\Delta f)^2}=\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_k}\overline{x_i x_k},$$

把(110.9)式代入上式,得出

$$\overline{(\Delta f)^2}=k\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_k}\beta_{ik}^{-1}. \tag{110.11}$$

如果有任意两个 x_i(譬如說是 x_1 和 x_2)的起伏是統計独立的,那末平均值 $\overline{x_1 x_2}$ 就等于它們各自的平均值 $\overline{x_1}$ 和 $\overline{x_2}$ 之积,而因为 $\overline{x_1}$ 和 $\overline{x_2}$ 都等于0,所以 $\overline{x_1 x_2}$ 之积也等于0。根据(110.9),这也就

---

① $\dfrac{\overline{x_i x_k}}{(\overline{x_i^2}\,\overline{x_k^2})^{\frac{1}{2}}}$ 这个量称为 x_i 和 x_k 这两个量的相关系数。

是：$\beta_{12}^{-1}=0$。不难看出：在高斯几率分布的情形下，逆定理也是成立的：如果$\overline{x_1x_2}=0$(即$\beta_{12}^{-1}=0$)，則x_1和x_2这两个量的起伏是統計独立的。

事实上，x_1和x_2这两个量的几率分布w_{12}是通过把分布函数(110.6)对所有其余的x_i进行积分而得到的；这样所得到的表达式的形式为

$$w_{12}=\text{常数}\ \exp\left\{-\frac{\beta'_{11}}{2k}x_1^2-\frac{\beta'_{12}}{k}x_1x_2-\frac{\beta_{22}}{2k}x_2^2\right\}$$

(式中β'_{ik}这些系数一般来讲不等于各相应的矩陣元β_{ik})。把(110.9)式应用于这个分布，我們就求出：$\overline{x_1x_2}=k\beta'^{-1}_{12}$。如果$\overline{x_1x_2}=0$，則$\beta'^{-1}_{12}=0$。但是对于一个二秩矩陣来讲，逆矩陣元$\beta'^{-1}_{12}$变成0也就意味着原矩陣元$\beta'_{12}$变成0[①]。結果，$w_{12}$分离成对于$x_1$和$x_2$的两个独立的高斯分布之积，这也就是說：它們是統計独立的。

§111. 基本热力学量的起伏

我們继續来計算物体中被选定的某一小部分的基本热力学量的均方起伏。自然，这一小部分仍旧包含足够多的粒子。但是，在很低的温度下，这个条件比保证不出現量子起伏的条件(109.2)要松懈得多；在这种情况下，物体这一部分可允許的极小尺度就由后一条件来决定[②]。为了避免誤解起見，必須强調指出：关于量子起伏重要到何种程度的問題，与量子效应对物质的热力学性质(物态

---

① 对于一个二秩矩陣，我們有：

$$\beta_{12}^{-1}=\frac{\beta_{12}}{\beta_{12}^2-\beta_{11}\beta_{22}}.$$

② 例如对于压强的起伏来讲，条件$\tau\gg\hbar/kT$与$\tau\sim a/c$(参看第423頁上的底注②)給出

$$a\gg\hbar c/kT.$$

方程)有何影响的問題沒有任何关系;起伏可能是純热力学的，但同时物态方程却可能决定于量子力学公式。

对于像能量、体积等这些既具有热力学意义又具有力学意义的量来讲,起伏的概念是不言而喻的。但是像熵和溫度这些量,它們的定义主要是根据我們在一个长时間內对物体的考察，对于这些量来讲，起伏的概念需要再明确一下。例如，設 $S(E, V)$ 为物体的平衡熵作为它的（平均）能量和体积的函数。我們把函数 $S(E,V)$形式地看成是能量和体积的(起伏着的)精确值的函数,从而把熵的起伏理解为这个函数的变化。

在前几节中我們已經看到，起伏的几率 w 正比于 $e^{\frac{S_{总}}{k}}$，其中 $S_{总}$为閉合系統的总熵，亦即物体整体的熵。这也可以换一个形式写成:

$$w \propto e^{\frac{\Delta S_{总}}{k}},$$

式中 $\Delta S_{总}$ 是熵在起伏时的改变。根据公式(20.8),我們有:

$$\Delta S_{总} = -R_{\min}/T_0,$$

式中 $R_{\min}$为了使物体中該小部分(物体的其余部分相对于这一部分来讲起着“媒质”的作用）的热力学量以可逆方式完成給定的改变所必需的极小功。因此,

$$w \propto e^{-\frac{R_{\min}}{kT_0}}. \tag{111.1}$$

我們用表达式

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$$

来代替 $R_{\min}$,式中$\Delta E, \Delta S, \Delta V$ 是物体中該小部分的能量、熵和体积由于起伏而引起的改变,T_0 和 P_0是“媒质”的溫度和压强，亦即物体的溫度和压强的（平均的）平衡值。以后我們将省略掉作为起伏量的系数的所有各量的角标 0；它們所指的总是它們的平衡值。因此我們有:

$$w \propto e^{-(\Delta E - T\Delta S - P\Delta V)/kT}. \tag{111.2}$$

应当注意：在这种形式下，这个公式适用于任何起伏——无論是比較小的还是相当大的；所謂相当大我們在这里是指的这样的起伏：在这种起伏下，例如 ΔE 可以同物体的这一小部分本身的能量相比較，但是比整个物体的能量自然仍旧小得多。当应用于小起伏时（通常就是这种情形），公式(111.2)給出下述結果。

把 ΔE 展开成級数，我們得到（參看§21）：

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right].$$

很容易看出：这个式子又可以写成形式

$$\frac{1}{2}\left[\Delta S \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] = \frac{1}{2}(\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V).$$

于是我們得到起伏几率(111.2)的形式如下：

$$w \propto e^{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)/2kT}. \tag{111.3}$$

从这个普遍公式可以求出各种热力学量的起伏。首先我們选取 V 和 T 作为自变量。于是

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

头一个方程式可以写成形式

$$\Delta S = \frac{C_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

（參看(13.5)和(16.3)）。把这两个式子代入(111.3)中的指数，我們就发現：$\Delta V \Delta T$ 的两項抵消，因而剩下的是：

$$w \propto \exp\left\{-\frac{C_v}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}. \tag{111.4}$$

这个式子分解成两个因子，各只依赖于 ΔT 或 ΔV。换句話說，溫度和体积的起伏是統計独立的，因而

$$\overline{\Delta T \Delta V}=0. \tag{111.5}$$

把(111.4)中所分解出来的两个因子各同高斯分布的普遍公式(109.4)进行比較，我們就求出溫度和体积的均方起伏的表达式如下：

$$\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT^2}{C_v}, \tag{111.6}$$

$$\overline{(\Delta V)^2}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{111.7}$$

这两个量都是正的，这是由于热力学不等式 $C_v>0$ 和 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T<0$ 的緣故。

現在我們选取 P 和 S 作为(111.3)中的自变量。于是

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\Delta P+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\Delta S,$$

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta P+\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\Delta S.$$

但是根据关系式 $dW=TdS+VdP$，我們有：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=\frac{\partial^2 W}{\partial P\partial S}=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

因此

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\Delta P+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta S.$$

根据公式 $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$，我們有：

$$\Delta T=\frac{T}{C_p}\Delta S+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta P.$$

把 ΔV 和 ΔT 代入(111.3)，我們就求出：

$$w \propto \exp\left\{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2\right\}. \qquad (111.8)$$

像在(111.4)中一样,这个式子也分解成两个因子,分别依赖于 ΔP 和 ΔS。换句話說,熵和压强的起伏是統計独立的①,因而

$$\overline{\Delta S \Delta P} = 0. \qquad (111.9)$$

对于熵和压强的均方起伏,我們求出:

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \qquad (111.10)$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \qquad (111.11)$$

从我們所得到的这些公式可以看出:可加性热力学量(体积和熵)的均方起伏正比于物体中它們所屬的那一部分的大小(体积)。与此相应,这些量的均方根起伏正比于体积的平方根,因而相对起伏反比于体积的平方根;这与§2中所作的普遍論断(公式(2.5))完全一致。但是对于溫度和压强这样的量,则它們的均方根起伏本身就反比于体积的平方根。

关系式(111.7)所确定的是物体中包含一定数目 N 个粒子的某一部分的体积的起伏。把这个方程式的两边除以 N^2,我們就求出每个粒子的体积的起伏

$$\overline{\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2} = -\frac{kT}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (111.12)$$

显然,这个起伏与我們是在恒定体积 V 还是在恒定粒子数下考虑起伏必然是无关的。因此由(111.12)可以求出处于物体的一定体积内的粒子数的起伏。因为在这种情形下,V 是給定的量,所以应当写成:

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2}\Delta N.$$

① T, V 和 S, P 这两对量的統計独立性可以由下述的理由直接看出:如果(在§110的各方程式中)选取 $x_1=\Delta S, x_2=\Delta V$ 作为 x_i 这些量,则相应的 X_i 为(參看§22):$X_1=\Delta T/T$, $X_2=-\Delta P/T$. 但 $i\neq k$ 时 $\overline{x_i X_k}=0$(根据普遍关系式(110.8)),因此得出(111.5)和(111.9)。

以此代入(111.12)，我們求出：

$$\overline{(\Delta N)^2}=-\frac{kTN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \qquad (111.13)$$

对于某些計算来讲，更方便的是把这个公式用另一种方式来表示。微商$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$是指在恒定的$N$下取的，注意到这一点，我們可以写出：

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}=N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}.$$

但是粒子数N作为P,T,V的函数来讲，由于齐次性的要求必須具有$N=Vf(P,T)$的形式(参看§24)；换句話說，$\frac{N}{V}$只是P和T的函数，因而究竟是在恒定的N下还是在恒定的V下来对$\frac{N}{V}$进行微分是无关重要的，因此我們可以写出：

$$N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}=N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,V}=\frac{N}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}=$$

$$=\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

(式中我們应用了关系式$\frac{N}{V}=\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}$，这个关系是由热力学恒等式(24.14) $d\Omega=-VdP=-SdT-Nd\mu$得出来的)。因此我們得到粒子数起伏的公式如下[①]：

① 这个公式可以很容易地直接从吉布斯分布得出。按照平均值的定义，我們有：

$$\overline{N}=e^{\Omega/kT}\sum_N Ne^{\mu N/kT}\sum_n e^{-E_{nN}/kT}.$$

把这个式子对μ进行微分(在恒定的V和T下)，我們得到：

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{kT}e^{\Omega/kT}\sum_N\left(N^2+N\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)e^{\mu N/kT}\sum_n e^{-E_{nN}/kT}=\frac{1}{kT}\left(\overline{N^2}+\overline{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right).$$

但是$\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}=-\overline{N}$，所以

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{kT}(\overline{N^2}-\overline{N}^2)=\frac{1}{kT}\overline{(\Delta N)^2},$$

由此我們就得到公式(111.14)。

从吉布斯分布出发，也可以得到其它热力学量起伏的表达式。

$$\overline{(\Delta N)^2}=kT\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,\,V}. \tag{111.14}$$

除了上面所考虑的各热力学量以外，物体也可以用它相对于媒质的宏观运动的动量P来表征。在平衡状态沒有任何宏观运动，即$\mathbf{P}=0$。虽然如此，但是由于起伏的緣故，运动仍旧可能出現；現在我們就来确定这种起伏的几率。在这种情形下，极小功$R_{\min}$就直截等于物体的动能：

$$R_{\min}=\frac{P^2}{2M}=\frac{Mv^2}{2},$$

式中M是物体的质量，$\mathbf{v}=\frac{\mathbf{P}}{M}$是宏观运动的速度。因此我們得到所求的几率：

$$w \propto e^{-\frac{Mv^2}{2kT}}. \tag{111.15}$$

应当注意：速度的起伏是与其它热力学量的起伏統計独立的。速度的每一直角坐标分量的均方起伏都等于

$$\overline{(\Delta v_x)^2}=\frac{kT}{M}, \tag{111.16}$$

它与物体的质量成反比。

从我們所得到的这些公式可以看出：像能量、体积、压强、速度这些量的均方起伏在絕对零度下随着溫度的一次方而变成0。凡是同时也具有純力学意义的热力学量都具有这种共同性质，但是像熵和溫度这样的純热力学量則一般沒有这种性质。

溫度起伏的公式(111.6)也可以从另一种观点来解釋。我們知道，溫度的概念可以通过吉布斯分布来引入；这时溫度被看成是确定这个分布的參量。当应用于孤立物体时，吉布斯分布也完全能描述出它的統計性质，但其不符之处在于：吉布斯分布使得物体的总能量具有虽然很小但毕竟不等于零的起伏，而这种起伏实际上是不应当存在的(參看第101頁)。相反地，如果认为物体的能

量是一个給定的量，那末就不能賦予物体以一个完全确定的温度，而必須认为：物体的温度經历着由公式(111.6)所确定的起伏，其中 C_v 是物体作为一个整体的比热。显然这个量表征一个孤立物体的温度所能确定的精确程度。

习 题

1. 試求能量的均方起伏(用 V 和 T 作为自变量)。

解 我們有：

$$\Delta E=\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\Delta V+\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\Delta T=\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]\Delta V+C_v\Delta T.$$

平方后取其平均值，我們就得到：

$$\overline{(\Delta E)^2}=-\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]^2 kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+C_v kT^2.$$

2. 試求 $\overline{(\Delta W)^2}$(用 P 和 S 为变量)。

解

$$\overline{(\Delta W)^2}=-kTV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S+kT^2C_p.$$

3. 試求 $\overline{\Delta T\Delta P}$ (用 V 和 T 为变量)。

解

$$\overline{\Delta T\Delta P}=\frac{kT^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. 試求 $\overline{\Delta V\Delta P}$ (用 V 和 T 为变量)。

解

$$\overline{\Delta V\Delta P}=-kT.$$

5. 試求 $\overline{\Delta S\Delta V}$ (用 V 和 T 为变量)。

解

$$\overline{\Delta S\Delta V}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P kT.$$

6. 試求 $\overline{\Delta S\Delta T}$ (用 V 和 T 为变量)。

解

$$\overline{\Delta S\Delta T}=kT.$$

7. 試求一鉛垂悬挂的数学摆的偏离角度的均方起伏。

解 設 l 为摆长，m 为其质量，φ 为偏离鉛垂綫的角度。在这种情形下，极小功 $R_{\min}$ 就是当摆偏离时对重力所作的机械功；对于很小的 φ 来讲，$R_{\min}=\frac{1}{2}mg\cdot l\varphi^2$。因此

$$\overline{\varphi^2}=\frac{kT}{mgl}.$$

8. 試求一根拉紧的紘上各点位移的均方起伏。

解 設 l 为紘长，F 为張力。我們考虑紘上与其一端相距 x 处的一点，并設这点的横位移为 y。为了确定 $\overline{y^2}$，我們必須考虑当 x 这一点有給定位移 y 时紘的平衡形状；这时紘的形状由自紘的固定两端至 (x,y) 这一点所引的两条直綫构成。在紘的这种形变下，所作的功等于

$$R_{\min}=F(\sqrt{x^2+y^2}-x)+F\{\sqrt{(l-x)^2+y^2}-(l-x)\}\cong\frac{Fy^2}{2}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{l-x}\right).$$

由此我們求出均方值为

$$\overline{y^2}=\frac{kT}{Fl}x(l-x).$$

9. 試求紘上不同两点位移起伏乘积的平均值。

解 設 y_1, y_2 各为紘上与其一端相距 x_1, x_2 处的两点的横位移(并設 $x_2>x_1$)。在給定的 y_1 和 y_2 下，紘的平衡形状由三条直綫构成，所作的功为

$$R_{\min}=\frac{F}{2}\left(y_1^2\frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)}+y_2^2\frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)}-2y_1y_2\frac{1}{(x_2-x_1)}\right).$$

按照(110.9)，我們求出：

$$\overline{y_1y_2}=\frac{kT}{Fl}x_1(l-x_2).$$

§112. 理想气体中的起伏

把 $V=\frac{NkT}{P}$ 代入(111.13)，就可以求出理想气体中比較小的某一給定部分体积內粒子数的均方起伏。这样得到下列的簡单結果：

$$\overline{(\Delta N)^2}=N. \tag{112.1}$$

因此粒子数的相对起伏就直截等于粒子平均数的平方根的倒数：

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{N}=\frac{1}{\sqrt{N}}.$$

为了計算玻色或費密理想气体中粒子数的起伏，我們必須把N作为μ，T和V的函数的表达式(55.5)代入(111.14)，(55.5)是把玻色或費密分布函数进行积分求出来的。但是这样得到的式子太复杂，我們在这里不把它們写出来，而只注意到下列事实。我們曾經看到：对于玻色气体来說，在$T<T_0$(参看§59)的溫度下，压强不依賴于体积；換句話說，它的压縮系数变成无限大。根据(111.13)，由此就会得出結論：粒子数的起伏也变成无限大。这意味着：在計算低溫下玻色气体中的起伏时，其粒子間的相互作用不論多么小也不能忽略不計；在任何实际气体中必然存在着相互作用，考虑到这种相互作用就必然导致有限的起伏。

我們进一步来考虑气体粒子按不同量子态的分布的起伏。我們重新考虑粒子的量子态(包括它們平动的不同状态)，并設n_k为这些量子态的占据数。

我們来考虑处于第k个量子态的n_k个粒子的集合；由于这一組粒子与气体中其余粒子是完全統計独立的(参看§37)，所以我們可以把公式(111.14)应用于这一組粒子：

$$\overline{(\Delta n_k)^2}=kT\frac{\partial\bar{n}_k}{\partial\mu}. \tag{112.2}$$

当应用于費密气体时，应当把

$$\bar{n}_k=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}+1}$$

代入(112.2)。进行微分后，我們求出：

$$\overline{(\Delta n_k)^2}=\frac{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}+1\right)^2}=\bar{n}_k(1-\bar{n}_k). \tag{112.3}$$

对于玻色气体的情形，用类似的方式求出：

$$\overline{(\Delta n_k)^2}=\frac{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}-1\right)^2}=\bar{n}_k(1+\bar{n}_k). \tag{112.4}$$

对于玻耳兹曼气体，把$\bar{n}_k=e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}$代入，自然地得到公式

$$\overline{(\Delta n_k)^2}=\bar{n}_k, \qquad (112.5)$$

这正是(112.3)和(112.4)在$\bar{n}_k\ll 1$时所趋向的結果。

我們現在把(112.3)和(112.4)相对于总共包含$N_j=\sum n_k$个粒子的G_j个相邻状态来进行求和。由于上述不同n_k的起伏的統計独立性，我們得到：

$$\overline{(\Delta N_j)^2}=G_j\bar{n}_j(1\mp\bar{n}_j)=\bar{N}_j\left(1\mp\frac{\bar{N}_j}{G_j}\right), \qquad (112.6)$$

式中$\bar{n}_j$是相邻各$\bar{n}_k$的共同値，而$\bar{N}_j=\bar{n}_jG_j$。

上面所得到的公式可以应用于例如黑体輻射（光子的平衡玻色气体），对于这种情形，在(112.4)中必須令$\mu=0$。我們来考虑（在体积V內的）光子的頻率在小間隔$\Delta\omega_j$內的一組量子态；这样的量子态的数目等于

$$G_j=\frac{V\omega_j^2\Delta\omega_j}{\pi^2c^3}$$

（參看(60.3)）。在这个頻率范圍內的量子的总能量为

$$E_{\Delta\omega_j}=N_j\hbar\omega_j.$$

把(112.6)乘以$(\hbar\omega_j)^2$，我們就得到黑体輻射在該頻率間隔$\Delta\omega$（省略掉角标j）內的能量$E_{\Delta\omega}$的起伏的表达式如下：

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2}=\hbar\omega\cdot E_{\Delta\omega}+\frac{\pi^2c^3(E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}, \qquad (112.7)$$

这个式子是由爱因斯坦(1909)首先推导出来的。

习 题

試求电子气体在比簡并化溫度低得多的溫度下的$\overline{(\Delta N)^2}$.

解 在計算$\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}$时，我們可以用$\mu$在絕对零度下的表达式(56.3)。經过簡单的計算就得到：

$$\overline{(\Delta N)^2}=\frac{3^{1/3}mkT}{\pi^{4/3}\hbar^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}V.$$

§ 113. 泊松公式

知道了气体中給定体积内粒子数的均方起伏(112.1)后，我們就可以对粒子数起伏的几率写出相应的高斯分布：

$$w(N)dN=\frac{1}{\sqrt{(2\pi\bar{N})}}\exp\left\{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\}\cdot dN \tag{113.1}$$

但是这个公式只适用于小的起伏。$N-\bar{N}$ 之差必須比粒子数 $\bar{N}$ 本身小得多。

如果气体中所选定的体积 V 足够小，那末其中的粒子数也不大，因而考虑大的起伏也是有兴趣的，在这种起伏下 $N-\bar{N}$ 变得可以同 $\bar{N}$ 相比較。应当注意：这个問題只有在应用于玻耳兹曼气体时才是有意义的，因为在費密气体或玻色气体中，这样的起伏的几率只有当体积小到量子起伏占优势的时候才变得显著起来。

解决上面所提出的問題的最簡单方法如下。設 V_0 和 N_0 为气体的总体积和其中的粒子总数，并設 V 为比 V_0 小得多的一部分体积。由于气体的均匀性，显然某一确定的粒子处于体积 V 內的几率就簡单地等于 $\frac{V}{V_0}$ 之比，而 N 个确定的粒子同时处于 V 内的几率为 $\left(\frac{V}{V_0}\right)^N$。同理，一个粒子不在体积 V 内的几率等于 $\frac{(V_0-V)}{V_0}$，而 N_0-N 个确定的粒子同时不在 V 內的几率为 $\left[\frac{(V_0-V)}{V_0}\right]^{N_0-N}$。因此 N 个任意的分子一起处于体积 V 内的几率 w_N 由下列表达式所給出：

$$w_N=\frac{N_0!}{N!\,(N_0-N)!}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N} \tag{113.2}$$

式中所包括的 $\frac{N_0!}{N!\,(N_0-N)!}$ 这个因子是从 N_0 个粒子中选取 N 个粒子的可能方式的数目。

在我們所感兴趣的情形中，$V \ll V_0$，而粒子数N虽然可能与它的平均值$\bar{N}$相差很大，但比起气体中的粒子总数N_0来自然还是小得多。因此我們可以令$N_0! \cong (N_0-N)!\,N_0^N$，并在括号的幂指数中忽略掉$N$，于是我們得到：

$$w_N=\frac{1}{N!}\left(\frac{N_0V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

但是$\frac{N_0V}{V_0}$并不是別的，而就是体积V内粒子数的平均值$\bar{N}$。因此我們有：

$$w_N=\frac{\bar{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

最后考虑到

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n=e^{-x}$$

这个熟知的公式，因为N_0很大，我們可以把$\left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}$用$e^{-\bar{N}}$来代替，最后得到我們所求的几率分布的形式为①

$$w_N=\frac{\bar{N}^Ne^{-\bar{N}}}{N!}. \tag{113.3}$$

这就是所謂泊松公式。很容易看出：它滿足归一化条件

$$\sum_{N=0}^{\infty}w_N=1.$$

我們用这个分布来計算粒子数的均方起伏。我們写出：

$$\overline{N^2}=\sum_{N=0}^{\infty}N^2w_N=e^{-\bar{N}}\sum_{N=1}^{\infty}\frac{\bar{N}^NN}{(N-1)!}=$$

① 对于起伏很小的情形（$|N-\bar{N}|\ll\bar{N}$，$\bar{N}$很大），这个公式自然地过渡到公式(113.1)。这一点很容易看出，只要当数目N很大时应用阶乘的斯特灵漸近公式

$$N!=\sqrt{2\pi N}\cdot N^Ne^{-N},$$

并把$\ln w_N$按$N-\bar{N}$的幂次展开成級数就行了。

$$=e^{-\bar{N}}\sum_{N=2}^{\infty}\frac{\bar{N}^N}{(N-2)!}+e^{-\bar{N}}\sum_{N=1}^{\infty}\frac{\bar{N}^N}{(N-1)!}=\bar{N}^2+\bar{N}.$$

由此我們对于所求的起伏仍旧求出以前的值:

$$\overline{(\Delta N)^2}=\overline{N^2}-\bar{N}^2=\bar{N}. \tag{113.4}$$

因此粒子数的均方起伏不仅当 $\bar{N}$ 很大时等于 $\bar{N}$，而且一般来讲在 $\bar{N}$ 的任何值下都等于 $\bar{N}$。

应当注意: 公式(113.3)也可以直接从吉布斯分布得出。根据吉布斯分布，气体中 N 个粒子同时按不同量子态的分布由表达式

$$\exp\left\{\frac{\Omega+\mu N-\Sigma\varepsilon_k}{kT}\right\}$$

所給出，式中 $\Sigma\varepsilon_k$ 是各个粒子的能量之和。为了获得所求的几率 w_N，必須把这个表达式对"分配"到这个体积 V 中去的粒子的所有状态进行求和。我們把这个求和分别地对每一个粒子的状态来进行，同时必須把所得到的結果除以 $N!$ (参看 § 41)，于是我們得到:

$$w_N=\frac{e^{\frac{\Omega}{kT}}}{N!}\left(\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^N.$$

但是在这个式子中的和式不是别的，而就是在所考虑的体积内的粒子数的平均值:

$$\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}=\bar{N}.$$

因此我們求出:

$$w_N=\text{常数}\frac{\bar{N}^N}{N!},$$

然后由归一化条件我們求出: 常数 $=e^{-\bar{N}}$①，这样就重新得到公式(113.3)。

① 这就是說，$\Omega=-PV=-\bar{N}kT$，与克拉泊龙方程符合。

§114. 溶液中的起伏

要計算溶液中的热力学量的起伏，也可以用 §111 中考虑相同粒子所构成的物体中的起伏时所用过的那种方法。如果我們預先进行下述的考慮，則相应的計算还可以大大簡化。

我們来考虑一小部分溶液，其中包含給定数目 N 个溶剂分子；我們的目的是要計算这一部分中被溶质分子数 n 的平均起伏，也就是这一部分中濃度 $c=\frac{n}{N}$ 的起伏。为此，根据 §109 开头所讲的，我們必須考虑溶液在給定的非平衡 n 值下所可能的最完全的平衡（參看第 430 頁上的底注）。濃度的給定并不影响溶液的这一小部分和其余部分之間平衡（相对于它們之間能量交換的平衡，或相对于它体积变化的平衡）的建立。前一种平衡意味着：在整个溶液中溫度必須到处保持常数（§9），后一种平衡意味着：在整个溶液中压强必須到处保持常数（§12）。因此，要計算均方值 $\overline{(\Delta c)^2}$，只要研究濃度在恒溫恒压下所发生的起伏就行了。

这个事实本身就已經意味着：濃度的起伏和溫度和压强的起伏是統計独立的；换句話說[①]，

$$\overline{\Delta T\Delta c}=0,\qquad \overline{\Delta c\Delta P}=0. \tag{114.1}$$

根据（95.1），在恒溫恒压下使粒子数 n 改变 Δn 所需要的极小功等于

$$R_{\min}=\Delta\Phi-\mu'\Delta n,$$

---

① 更严格的证明可以用第 368 頁上的底注中所描述的方法。借助于热力学恒等式 $dE=TdS-PdV+\mu'dn$（在 $N=$ 常数下），我們可以把（95.1）改写成形式

$$dR_{\min}=(T-T_0)dS-(P-P_0)dV+(\mu'-\mu_0')dn.$$

由此可以看出：如果选擇下列各量作为 x_i：$x_1=\Delta S_1$，$x_2=\Delta V$，$x_3=\Delta n$，那末相应的 X_i 各为：$X_1=\frac{\Delta T}{T}$，$X_2=-\frac{\Delta P}{T}$，$X_3=\frac{\Delta\mu'}{T}$。于是由 $\overline{x_3X_1}=0$ 和 $\overline{x_3X_2}=0$ 就得出等式（114.1）。

式中 μ' 是被溶质的化学势。把 $\Delta\Phi$ 按 Δn 的幂次展开，我們有：

$$\Delta\Phi \cong \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_{P,T}\Delta n + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2} =$$

$$= \mu'\Delta n + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2},$$

于是

$$R_{\min} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}(\Delta n)^2.$$

把这个表达式代入普遍公式 (111.1)，并把它同高斯分布公式 (109.4) 进行比較，我們就得到所求的粒子数 n 的均方起伏：

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}, \tag{114.2}$$

除以 N^2，就得到濃度的均方起伏：

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{kT}{N\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T}}. \tag{114.3}$$

即濃度的均方起伏反比于溶液的这一小部分中物质的数量(N)，这原是理所当然的(参看第 438 頁)。

对于弱溶液，$\frac{\partial\mu'}{\partial n} = \frac{kT}{n}$，因而(114.2)給出：

$$\overline{(\Delta n)^2} = n. \tag{114.4}$$

我們可以看出这与理想气体中粒子数起伏的公式 (112.1) 完全类似，这原是所預期的。

§ 115. 起伏的相关性

在均匀的各向同性的物体(气体或液体)中，粒子在空間的所有位置都是等几率的，这一論断，在其余所有的粒子可以占据任意位置的条件下，适用于每一个給定的粒子。自然，这个論断并不

与下述事实矛盾：由于粒子的相互作用，在不同粒子的相对位置之間必然存在着一定的相关性；后者的意思就是：譬如說，如果我們同时考慮两个粒子，那末当給定一个粒子的位置时，另一个粒子的不同位置幷不是等几率的。

为了簡化以后的式子，我們只限于考慮单原子物质，在这种情形下，每个粒子的位置完全由它的三个坐标所确定。

我們用 $n\,dV$ 来代表（在給定的时刻）处于体积元 dV 內的粒子数。由于 dV 无限小，所以不可能有一个以上的粒子同时处于其中；两个粒子同时处于其中的几率是一个更高級的无限小量。因此粒子平均数 $\bar{n}\,dV$ 也就是一个粒子处于体积元 dV 內的几率。

我們来考慮平均值

$$\overline{(n_1-\bar{n}_1)(n_2-\bar{n}_2)}=\overline{n_1n_2}-(\bar{n})^2, \tag{115.1}$$

式中 n_1, n_2 为粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ 在空間的不同两点的值，而 $\bar{n}$ 代表密度的平均值，由于物体的均匀性，它在所有的点上都是相同的（$\bar{n}_1=\bar{n}_2=\bar{n}$）。假如不同粒子的位置之間沒有任何相关性，那末我們就会得到 $\overline{n_1n_2}=\bar{n}_1\bar{n}_2=(\bar{n})^2$，因而平均值(115.1)就会变成0。因此这个量可以用来作为相关性的度量。

我們用 $n_{12}dV_2$ 来代表当有一个粒子处于体积元 dV_1 內时粒子处于体积元 dV_2 內的几率；n_{12} 是两个体积元之間相对距离的絕对值 $r=|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|$ 的函数。

因为我們已經指出，粒子数 $n\,dV$ 等于0或1，所以显然平均值为

$$\overline{n_1dV_1\cdot n_2dV_2}=\bar{n}_1dV_1\cdot n_{12}dV_2,$$

即

$$\overline{n_1n_2}=n_{12}\bar{n}.$$

但是这个关系式只在 $\mathbf{r}_1\neq\mathbf{r}_2$ 时成立，而不能过渡到 $\mathbf{r}_2\to\mathbf{r}_1$ 的极限情形，因为在上面的推导中幷沒有考虑到这一事实：如果点 *1* 和点

2 重合，那末在 dV_1 中的粒子也就在 dV_2 中。很容易看出：考虑到这种情况的关系式应当具有形式

$$\overline{n_1 n_2}=\bar{n}n_{12}+\bar{n}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1). \tag{115.2}$$

实际上，如果我們划分出一个小体积 ΔV，并把(115.2)乘以 dV_1dV_2 后遍及这个小体积进行积分，那末 $\bar{n}n_{12}$ 这一项就給出一个二級小的量(正比于$(\Delta V)^2$)，而带 δ-函数的这一项則給出 ΔV，即一个一級小的量。因此我們得到：

$$\overline{\left(\int_{\Delta V} n dV\right)^2}=\bar{n}\Delta V,$$

如果我們注意到：在一級近似下只可能有 0 或 1 个粒子处于小体积內，那末这个結果原是理所当然的。

把(115.2)代入(115.1)，我們求出：

$$\overline{(n_1-\bar{n}_1)(n_2-\bar{n}_2)}=\bar{n}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)+\bar{n}\nu(r), \tag{115.3}$$

式中我們引进一个函数

$$\nu(r)=n_{12}-\bar{n}, \tag{115.4}$$

我們称它为"相关函数"。显然当距离 r 无限增大时，相关性必然消失，即

$$\nu(\infty)=0. \tag{115.5}$$

我們在所考虑的物体中划分出一个有限的体积 V，并把等式(115.3)乘以 dV_1dV_2 后对 dV_1 和 dV_2 进行积分。考虑到

$$\int(n_1-\bar{n}_1)dV_1=\int(n_2-\bar{n}_2)dV_2=N-\bar{N}\equiv\Delta N,$$

式中 N 是体积 V 內的粒子总数(因此 $\bar{n}V=\bar{N}$)，我們就求出：

$$\iint\nu(r)dV_1dV_2=\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{n}}-V.$$

我們把对 dV_1 和 dV_2 的积分变换到譬如說对 dV_1 和对相对坐标 $\mathbf{r}=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$(我們把它的微分用 dV 来代表)的积分，并考虑到 ν 只依

賴于 r，就得到相关函数积分的表达式如下：

$$\int \nu dV = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}} - 1. \tag{115.6}$$

这样就把相关函数遍及某个体积的积分同这个体积內粒子总数的均方起伏联系起来。利用后者的热力学公式(111.13)，就可以用热力学量把这个积分表示出来：

$$\int \nu dV = -\frac{kTN}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - 1. \tag{115.7}$$

在通常的(經典的)理想气体中，得到

$$\int \nu dV = 0,$$

这是理所当然的。显然，在以經典力学的观点来考虑的理想气体中，不同粒子的位置之間的任何相关性都是不存在的，因为理想气体的粒子被假設为彼此不相互作用的。

相反地，对于液体(在不接近临界点的溫度下)来讲，由于液体的压縮系数很小，所以(115.7)式中的第一项比 1 小得多。在这种情形下，我們可以写成：

$$\int \nu dV \cong -1.$$

相关函数积分的这个数值在某种意义下相当于液体粒子的相互不可入性，这些粒子可以看成是紧密堆积的剛球。

我們把(115.3)式两边乘以 $e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{f}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}$，并重新对 $dV_1 dV_2$ 进行积分。于是我們得到：

$$\overline{\iint (n_1-\bar{n})(n_2-\bar{n}) e^{i\mathbf{f}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} dV_1 dV_2} = \\ = \bar{N} + \bar{N}\int \nu e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}} dV,$$

即

$$\overline{\left|\int (n-\bar{n}) e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}} dV\right|^2} = \bar{n}V\left(1 + \int \nu e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}} dV\right). \tag{115.8}$$

由这个关系式就可以用密度 n 的傅里叶分量的均方值来确定相关函数的傅里叶分量。

§ 116. 在临界点的起伏

在临界点，物质的压縮系数$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$和它的比热 C_p 都变成无限大（§ 79）。因而同时体积起伏（亦即密度起伏）和熵的起伏的表达式(111.7)和(111.10)也形式地变成无限大；而溫度和压强的起伏则仍旧保持有限。这意味着：在临界点，密度和熵的起伏变得反常地大，因而要計算它們必須把 (111.1) 中的 $R_{\min}$ 展开到比二次項更高次的項，因为在这种情形下二次項变成 0[①]。现在我們来詳細地討論在临界点附近密度的起伏。（首先研究这个問題的是阿恩斯坦和朵尔尼克(1917)）。

因为密度和溫度的起伏是統計独立的，所以当我們考慮密度的起伏时可以认为溫度是常数。根据定义，整个物体的总体积也是常数。在这样的条件下，极小功 $R_{\min}$ 等于物体在起伏时总自由能的改变 $\Delta F_{总}$，因此后者的几率可以写成形式

$$w \propto e^{-\frac{\Delta F_{总}}{kT}}. \tag{116.1}$$

我們把物体的总自由能表示成积分形式

$$F_{总} = \int F dV,$$

积分遍及物体的整个体积，式中 F 代表每单位体积的自由能。設 $\bar{F}$ 为 F 的平均值，它在物体內到处是常数。由于起伏的緣故，F 同密度一起变成一个在物体內各点变化的量，因此

① 对于溶液中濃度的起伏，也发生同样的情况：在临界綫的各点上，$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P,T}=0$（§ 95），因而(114.3)式变成无限大。

$$\Delta F_{\text{总}} = \int (F - \bar{F}) dV. \tag{116.2}$$

我們用 n 来代表粒子数密度（其平均值为 $\bar{n}$），并在恒温下把 $F-\bar{F}$ 按 $n-\bar{n}$ 的冪次展开成級数。展开式的第一項正比于 $n-\bar{n}$，因而在遍及整个体积进行积分后变成 0，因为物体中的粒子总数为常数：$\int n\,dV = \int \bar{n}\,dV$。二次项的形式为 $\frac{a}{2}(n-\bar{n})^2$，其中 a 为一正的系数①，在临界点变成 0，在临界点附近是一个很小的量。三次項的系数在临界点附近也很小（在临界点，不只是 $\frac{\partial P}{\partial n}$ 而且 $\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}$ 也变成零），因此似乎应当考虑到四次项。但是实际上 $F-\bar{F}$ 的展开式中包含另一种性质的更大的项。

事情是这样的：直到現在为止我們所考虑的都是均匀物体的热力学量。但是对于非均匀物体的情形，則在 F 的展开式中不仅包含密度本身的各次项，而且还可能包含密度对空間坐标的各阶微商。由于物体是各向同性的，所以密度的一阶微商只能以标量組合 $(\nabla n)^2$ 的形式在展开式中出現，而二阶微商只能以組合 Δn 的形式出現（Δ 是拉普拉斯算符）。常数 $\cdot\,\Delta n$ 型的項，遍及整个体积进行积分以后，变换成一个遍及物体表面的积分，它所代表的是我們不感兴趣的表面效应；而 $n\Delta n$ 型的项在积分以后則变换成 $(\nabla n)^2$ 的积分。因此我們可以設：

$$F - \bar{F} = \frac{a}{2}(n-\bar{n})^2 + \frac{b}{2}(\nabla n)^2, \tag{116.3}$$

而不失其普遍性，式中 b 是一个正的常数（假如 $b<0$，則自由能就不会具有与 $n=$ 常数相应的极小值）；这个常数在临界点决不等于 0，因而在临界点附近也并不很小。

---

① 微商 $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T$ 是化学势。所以二阶微商为：

$$a = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T.$$

在物体的一定的小范圍内来計算密度的平均起伏，这是沒有什么兴趣的；由于在(116.3)中出現带有密度微商的項，这种起伏就不仅与这一范圍的体积有关，而且还与这一范圍的形状有关[①]。有兴趣的是关于在临界点附近密度的傅里叶分量的起伏的問題。

如果我們把 $n-\bar{n}$ 在物体的体积 V 内展开成傅里叶級数，則其所取的形式为

$$n-\bar{n}=\sum_{\mathbf{f}} n_{\mathbf{f}}\, e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}, \tag{116.4}$$

式中矢量 $\mathbf{f}$ 的各分量不仅取正値而且也取負値，而

$$n_{\mathbf{f}}=\frac{1}{V}\int(n-\bar{n})e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}}dV$$

这些系数之間則有关系式

$$n_{-\mathbf{f}}=n_{\mathbf{f}}^{*},$$

这是由于 $n-\bar{n}$ 是实数的緣故。把(116.4)代入(116.3)，幷遍及整个体积进行积分，我們就得到：

$$\Delta F_{总}=\frac{V}{2}\sum_{\mathbf{f}}(a+bf^{2})\,|n_{\mathbf{f}}|^{2}. \tag{116.5}$$

这个和式中的每一項只依賴于一个 $n_{\mathbf{f}}$；因此不同 $n_{\mathbf{f}}$ 的起伏是統計独立的。每一个平方 $|n_{\mathbf{f}}|^2$ 在和式(116.5)中出現两次（由于 $\pm\mathbf{f}$ 的緣故），因此其起伏的几率分布由下式給出：

$$w\propto\exp\left\{-\frac{V}{kT}(a+bf^{2})\,|n_{\mathbf{f}}|^{2}\right\}.$$

---

① 正在临界点时，$a=0$，因而在(116.3)中只剩下第二項。如果在綫度为 $\sim l$ 的范圍內密度經历着起伏，那末 $F-\bar{F}\sim b\left(\frac{n-\bar{n}}{l}\right)^{2}$，因而 $\Delta F_{总}\sim b(n-\bar{n})^{2}l$。因此密度的均方起伏反比于 l：

$$\overline{(\Delta n)^{2}}\propto\frac{1}{l},$$

即反比于这个范圍的体积的立方根（而在远离临界点的状态下，密度的均方起伏反比于体积的一次冪而下降）。

注意到$|n_{\mathfrak{f}}|^2$是两个独立量($n_{\mathfrak{f}}$是复数)的平方之和，由此我們就得到所求的均方起伏:

$$\overline{|n_{\mathfrak{f}}|^2}=\frac{kT}{V(a+bf^2)}. \tag{116.6}$$

必須着重指出：这个公式只适用于波矢$\mathfrak{f}$的值不太大时；对于大的$\mathfrak{f}$来說，我們在展开式(116.3)中所取的项就不能只限于那些只包含密度对坐标的最低几次微商的项。

我們所得到的这个結果使我們有可能来計算在临界点附近的相关函数$\nu(r)$(§115)。根据普遍公式(115.8)，我們有:

$$\int \nu e^{-i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}dV=\frac{V}{\bar{n}}\overline{|n_{\mathfrak{f}}|^2}-1=\frac{kT}{\bar{n}(a+bf^2)}-1.$$

右边的第一项一般来讲比1大得多，因为我們假設a和f都很小。所以可以写成:

$$\int \nu e^{-i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}dV=\frac{kT}{\bar{n}(a+bf^2)}. \tag{116.7}$$

由此，用傅里叶逆变换的方法，我們求出[1]

$$\nu(r)=\frac{kT}{4\pi\bar{n}b}\frac{1}{r}e^{-\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}}r}. \tag{116.8}$$

由于a很小，所以指数中r的系数也很小。正在临界点时，$a=0$，以致指数衰减因子完全消失:

1) 如果

$$\int \varphi e^{-i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}dV=\frac{4\pi}{\varkappa^2+f^2}, \tag{1}$$

那末函数φ就等于

$$\varphi=\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{2}$$

这很容易看出，只要注意到函数(2)满足微分方程

$$\Delta\varphi-\varkappa^2\varphi=-4\pi\delta(\mathfrak{r}).$$

把这个方程式两边乘以$e^{-i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}$，并遍及整个空間進行积分($e^{-i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}\Delta\varphi$由两次分部积分法积出)，我們就得到(1)。

$$\nu(r)=\frac{kT}{4\pi\bar{n}b}\frac{1}{r}. \tag{116.9}$$

因此，在临界点附近，物质中各个粒子的位置之間的相关性随距离的增加而緩慢下降，也就是說比通常条件下的相关性要强得多：在通常条件下，即使当距离达到分子間距离的数量級时也仍旧几乎不出現相关性。

对于整个在这一节中所闡述的临界点附近的起伏理論，也必須附加以在 § 79 末所指出的同样保留条件。像在那里一样，在这里公式的证明也是假定热力学量在临界点附近不存在任何奇异性的，因而也不能肯定这样得到的結果是否正确。

§ 117. 在理想气体中起伏的相关性

在 § 115 中我們已經指出，在經典理想气体中各个粒子的位置之間是根本沒有任何相关性的。但是在量子力学中却存在着这种相关性，这是因为理想气体的全等粒子由于波函数的对称原理而以間接的方式彼此发生"相互作用"（費密气体中的相关性問題首先是由弗尔索夫(1937)研究的，玻色气体中的相关性問題首先是由伽朗宁(1940)* 研究的)。

为了簡化以下的公式，我們一开始就不管粒子是否具有自旋；自旋的考虑对我們所得到的結果沒有原則上的影响。

計算費密气体的相关函数的問題以用二次量子化的方法来解决最为簡单。按照这种方法[①]，我們引入一組归一化的波函数系

$$\psi_{\mathbf{p}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}}, \tag{117.1}$$

它們所描写的是在体积 V 内自由运动的气体粒子的状态。在体积

* 譯者注：A. Галанин, ЖЭТФ, 10, 1267(1940)。

① 例如参看本教程第三卷"量子力学"，§§62, 63。

V为有限的情形下，动量$\mathbf{p}$取一組无限多个分立值，但是当V足够大时这些分立值之間的間隔是非常小的。

我們再引入算符$\hat{A}_{\mathbf{p}}$和$\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}$，它們各相当于使在不同量子态$\psi_{\mathbf{p}}$中的粒子数$n_{\mathbf{p}}$减少一个和增加一个，以及算符

$$\hat{\Phi}(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\hat{A}_{\mathbf{p}},\qquad \hat{\Phi}^{+}(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}^{*}(\mathbf{r})\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+},$$

它們各相当于使系統在点$\mathbf{r}$处“湮灭”一个粒子和“产生”一个粒子。大家知道，$\hat{\Phi}^{+}(\mathbf{r})\hat{\Phi}(\mathbf{r})dV$是坐标在$dx\,dy\,dz=dV$的間隔內的粒子数的算符[1]。因此可以把$\hat{\Phi}^{+}\hat{\Phi}$看成是一个算符$\hat{n}$，在二次量子化方法中，它代表气体粒子在空間的分布密度：

$$\hat{n}=\hat{\Phi}^{+}(\mathbf{r})\hat{\Phi}(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\mathbf{p}'}\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}'}\psi_{\mathbf{p}}^{*}\psi_{\mathbf{p}'}. \qquad (117.2)$$

这里对$\mathbf{p}$和$\mathbf{p}'$的求和遍及它們所有的可能值来进行。很容易看出：这个和式的“对角綫”項($\mathbf{p}=\mathbf{p}'$)正好給出平均密度$\bar{n}$。其所以如此，是因为算符$\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{A}_{\mathbf{p}}$就是在动量为$\mathbf{p}$的給定量子态中的粒子数$n_{\mathbf{p}}$，而根据(117.1)有$|\psi_{\mathbf{p}}|^2=\frac{1}{V}$，所以这些对角綫項之和等于

$$\sum_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}}^{+}|\psi_{\mathbf{p}}|^2=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=\frac{N}{V}=\bar{n},$$

式中N是体积V内的粒子总数。

因此我們可以写成：

$$\hat{n}-\bar{n}=\sum_{\mathbf{p}}{\sum_{\mathbf{p}'}}'\hat{A}_{\mathbf{p}}\hat{A}_{\mathbf{p}'}^{+}\psi_{\mathbf{p}}^{*}\psi_{\mathbf{p}'}, \qquad (117.3)$$

其中求和符号上的一撇的意思是：累加时必須略去$\mathbf{p}'=\mathbf{p}$的各項。借助于这个式子，就不难計算出我們所感兴趣的平均值

$$\overline{(n_1-\bar{n})(n_2-\bar{n})}.$$

平均值的計算分两步来进行。首先应当进行量子力学的平

1) 参看本教程第三卷“量子力学”，§62倒数第二段。因为我們沒有考虑粒子的自旋，所以我們在这里把体积元写成dV来代替$d\xi$。

均，即相对于粒子的量子态来平均。大家知道，这种平均就是取給定的物理量的一个相应的对角綫矩陣元。把属于不同两点$\mathbf{r}_1$和$\mathbf{r}_2$的两个(117.3)式的算符相乘，我們就得到包含$\hat{A}_\mathbf{p}$, $\hat{A}^+_\mathbf{p}$这些算符每次取四个的不同乘积的各项之和。但是在所有这些乘积中，具有对角綫矩陣元的只是那些包含两对具有相同角标的算符$\hat{A}_\mathbf{p}$, $\hat{A}^+_\mathbf{p}$的乘积，也就是这样一些項：

$$\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\mathbf{p}'}\hat{A}^+_\mathbf{p}\hat{A}_{\mathbf{p}'}\hat{A}^+_{\mathbf{p}'}\hat{A}_\mathbf{p}\psi^*_\mathbf{p}(\mathbf{r}_1)\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}_1)\psi^*_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}_2)\psi_\mathbf{p}(\mathbf{r}_2). \quad (117.4)$$

这些項都是对角綫項，因为

$$\hat{A}_{\mathbf{p}'}\hat{A}^+_{\mathbf{p}'}=1\mp n_{\mathbf{p}'},\quad \hat{A}^+_\mathbf{p}\hat{A}_\mathbf{p}=n_\mathbf{p}$$

(在这里和以后上面一个符号总是属于費密統計的情形，下面一个符号总是属于玻色統計的情形)。再由(117.1)把$\psi_\mathbf{p}$这些函数代入，我們就得到：

$$\frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\mathbf{p}'}{}'(1\mp n_{\mathbf{p}'})n_\mathbf{p}e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}.$$

其次，这个式子必須在統計的意义上来进行平均，也就是按照粒子在各量子态上的平衡分布来进行平均。因为处于不同量子态的粒子其行为是完全独立的，所以粒子数$n_\mathbf{p}$和$n_{\mathbf{p}'}$的平均可以独立地进行，也就是說，

$$\overline{(1\mp n_{\mathbf{p}'})n_\mathbf{p}}=(1\mp\bar{n}_{\mathbf{p}'})\bar{n}_\mathbf{p}.$$

平均值$\bar{n}_\mathbf{p}$由費密或玻色分布函数来决定。

因此对于我們所感兴趣的平均值我們得到如下的表达式：

$$\overline{(n_1-\bar{n})(n_2-\bar{n})}=\frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\mathbf{p}'}{}'(1\mp\bar{n}_{\mathbf{p}'})\bar{n}_\mathbf{p}e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}. \quad (117.5)$$

如果体积V不是太小，則动量$\mathbf{p}$取一系列几乎連續的值——考虑到这一点，就可以把上式中的求和换成积分，为此必須把上式

乘以

$$\frac{Vd^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{Vd^3p'}{(2\pi\hbar)^3}.$$

(117.5)式的积分分裂成两部分，第一部分是[①]

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^6}\iint \bar{n}_p e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} d^3p' d^3p =$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} \bar{n}_{\mathbf{p}}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)d^3p =$$

$$=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\int \bar{n}\, d^3p=\bar{n}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1).$$

这正好是(115.3)式右边的第一项。因此，对于相关函数((115.3)式右边的第二项)，我們得到如下的表达式：

$$\nu(r)=\mp\frac{1}{\bar{n}(2\pi\hbar)^6}\iint e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{r}} \bar{n}_{\mathbf{p}}\bar{n}_{\mathbf{p}'}\, d^3p\, d^3p' =$$

$$=\mp\frac{1}{\bar{n}(2\pi\hbar)^6}\left|\int e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} \bar{n}_{\mathbf{p}}d^3p\right|^2. \qquad (117.6)$$

如果我們一开始就考虑到粒子的自旋，那末粒子数空間密度算符的公式(117.2)就必須写成形式

$$\hat{n}=\sum_{\sigma}\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\mathbf{p}'}\hat{A}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{A}_{\mathbf{p}'\sigma}\psi^*_{\mathbf{p}\sigma}\psi_{\mathbf{p}'\sigma}$$

(σ为自旋投影)。相应地，(117.4)式也必須相对于自旋变量σ来求和。結果(117.5)和(117.6)两式的右边都被乘以$g=2s+1$，并且$\bar{n}$是具有确定σ值的量子态中的平均粒子数，即

$$\bar{n}_{\mathbf{p}}=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\pm 1}. \qquad (117.7)$$

---

① 在这里利用了大家熟知的公式

$$\int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}d^3k=(2\pi)^3\delta(\mathbf{r}).$$

因此，最后我們得到相关函数的公式如下：

$$\nu(r)=\mp\frac{g}{\bar{n}(2\pi\hbar)^6}\left|\int\frac{e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\,d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\pm1}\right|^2. \qquad (117.8)$$

如果我們相对于动量的方向来进行积分，我們就求出：

$$\nu(r)=\mp\frac{g}{4\pi^4\bar{n}\hbar^4r^2}\left|\int_0^\infty\frac{\sin\frac{pr}{\hbar}\cdot p\,dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\pm1}\right|^2. \qquad (117.9)$$

密度起伏的傅里叶分量均方值的公式也很容易获得，只要从(117.8)把 $\nu(r)$ 代入普遍公式(115.8)并相对于坐标进行积分：

$$\overline{\left|\int(n-\bar{n})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}dV\right|^2}=\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\int\bar{n}_{\mathbf{p}}(1\mp\bar{n}_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}})d^3p. \qquad (117.10)$$

由(117.8)式首先可以看到：对于费密气体来讲，$\nu(r)<0$，对于玻色气体来讲，$\nu(r)>0$。换句話說，在玻色气体中，一个粒子在某一点的存在增加了另一个粒子在这一点附近出現的几率，也就是說，粒子呈現出一种独特的相互“吸引力”；而在費米气体中，粒子呈現出一种类似的“排斥力”(参看第199頁)。

如果过渡到經典力学的极限情形($\hbar\to0$)，則相关函数变成0，与这一节开头所讲的符合(实际上，当 $\hbar\to0$ 时，在(117.8)的被积式中簡諧因子 $e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}$ 的频率无限制地增加，因而积分趋向于0)。

当 $r\to0$ 时函数 $\nu(r)$ 趋向于一有限极限。因为

$$\frac{g}{(2\pi\hbar)^3}\int\bar{n}_{\mathbf{p}}d^3p=\bar{n},$$

所以由(117.8)可以看出：

$$\nu(0)=\mp\frac{\bar{n}}{g}. \qquad (117.11)$$

我們把上面所得到的这些公式应用于絕对零度下的簡并化費密气体。在这种情形下，当 $p<p_0$ 时，分布函数 $\bar{n}_{\mathbf{p}}=1$，当 $p>p_0$ 时，

$\bar{n}_p=0$, 其中 $p_0=\hbar(6\pi^2\bar{n}/g)^{\frac{1}{3}}$是費密分布的界限动量。因此由(117.9)我們有:

$$\nu(r)=-\frac{g}{4\bar{n}(\pi\hbar)^4r^2}\left|\int_0^{p_0}p\sin\frac{pr}{\hbar}dp\right|^2.$$

我們只考慮距离不太小的情形, 也就是說, 假設$\frac{p_0r}{\hbar}\gg1$。与此相应,我們在求积分时只保留$\frac{1}{r}$的最低次項,因而得到:

$$\nu(r)=-\frac{3\hbar}{2\pi^2p_0r^4}\cos^2\frac{p_0r}{\hbar}. \qquad (117.12)$$

如果把变化很快的余弦平方取其平均值,則我們求出:

$$\nu(r)=-\frac{3\hbar}{4\pi^2p_0r^4}. \qquad (117.13)$$

由此可見,相关函数以反比于距离四次冪的方式而下降。

习 題

1. 試求出費密气体在絕对零度下密度起伏的傅里叶分量(波矢較小者)的均方值。

解 (117.10)中的被积式只有在 $\bar{n}_p=1$, $\bar{n}_{p+\hbar f}=0$ 的諸点才不等于0(而等于1), 滿足这两个条件的諸点是在一个以原点为中心、以 p_0 为半徑的球以內,而同时在另一个以 $\hbar f$ 点为中心而半徑相同的球以外。在 $\hbar f\ll p_0$ 的条件下把这个区域的体积求出来,我們就得到:

$$\overline{\left|\int(n-\bar{n})e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}}dV\right|^2}=\frac{g\pi\hbar fp_0^2}{(2\pi\hbar)^3}V=\frac{3\hbar f}{4p_0}N.$$

2. 試求出費密气体在比簡并化溫度低得多的溫度下的相关函数。

解 在(117.9)的积分中,我們令 $\mu\cong\varepsilon_0=p_0^2/2m$, 并把它按下列方式进行变换:

$$I=\int_0^\infty\frac{p\sin\frac{pr}{\hbar}dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/kT}+1}=-\hbar\frac{\partial}{\partial r}\int_0^\infty\frac{\cos\frac{pr}{\hbar}dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/kT}+1}=$$

$$=h^2\frac{\partial}{\partial r}\int_0^\infty\frac{\sin\frac{pr}{h}}{r}d\left(\frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/kT}+1}\right).$$

引入变量 $x=p_0(p-p_0)/mkT$, 并考虑到 T 很小因而被积式随着 $|x|$ 的增加而很快地减小, 我們就可以写成:

$$I=h^2\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{\infty}\sin\left(\frac{p_0 r}{h}+\lambda xr\right)d\left(\frac{1}{e^x+1}\right)=$$

$$=h^2\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{\sin\frac{p_0 r}{h}}{r}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i\lambda xr}\,d\left(\frac{1}{e^x+1}\right)\right\}$$

(式中 $\lambda=mkT/hp_0$)。这样得到的积分在以 $(e^x+1)^{-1}=u$ 代入以后就变成一个欧勒 B-积分, 結果我們得到:

$$I=h^2\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{\pi\lambda}{\mathrm{sh}(\pi\lambda r)}\sin\frac{p_0 r}{h}\right\}.$$

对于 $r\gg hp_0$ 的距离来讲, 当把变化很快的余弦平方取其平均值后, 我們就最后得到:

$$\nu(r)=-\frac{3(mkT)^2}{4p_0^3hr^2}\mathrm{sh}^{-2}\frac{\pi mkTr}{hp_0}.$$

当 $T\to0$ 时, 这个公式过渡到(117.13)。

§ 118. 起伏的时間相关性

现在我們来考虑表征某一处于熱力学平衡状态的物体(或其一部分)的任何一个物理量。这个量随时間經历着微小的变化, 在其平均值附近起伏着。我們仍旧用 $x(t)$ 来代表这个量的实际值与其平均值之差(这样就使得 $\bar{x}=0$)。

在不同时刻的 $x(t)$ 值之間存在着某种相关性; 这意思就是: x 在某一时刻 t 的值影响着它在另一时刻 $t+\tau$ 具有各种不同值的几率。正像在前几节中討論空間相关性的情形一样, 我們可以用乘积 $x(t)x(t+\tau)$ 来表征时間相关性。在这里, 平均的意义仍旧像通常一样是在統計的意义上来理解的, 即遍及 x 这个量在 t 时和 $t+\tau$ 时所可能取的一切值的几率来进行平均。在 § 1 中已經

指出，这样的統計平均是和时間平均等效的——在这里时間平均就是在給定的 τ 值下遍及一切 t 值来进行平均。

用这种方式所得到的量只是 τ 的函数（因为状态是稳定状态）。我們把它用 $\varphi(\tau)$ 来表示:

$$\varphi(\tau)=\overline{x(t)x(t+\tau)}. \tag{118.1}$$

当 τ 无限制地增加时，显然，相关性必然消失，因此函数 $\varphi(\tau)$ 必須趋向于 0。

我們用①

$$x_\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}x(t)e^{i\omega t}dt \tag{118.2}$$

及其逆变换关系式

$$x(t)=\int_{-\infty}^{\infty}x_\omega e^{-i\omega t}d\omega \tag{118.3}$$

来定义 $x(t)$ 这个量的傅里叶变换。把后一关系式代入

$$\varphi(t'-t)=\overline{x(t)}\overline{x(t')},$$

我們得到

$$\varphi(t'-t)=\iint_{-\infty}^{\infty}\overline{x_\omega x_{\omega'}}e^{-i(\omega t+\omega' t')}d\omega d\omega'.$$

上式右边的积分只有当被积式包含 $\omega+\omega'$ 的 δ-函数时才会成为 $\tau=t'-t$ 之差的函数。这就是說，要求

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}}=(x^2)_\omega\delta(\omega+\omega'). \tag{118.4}$$

① 这样写的积分实际上是发散的，因为当 $|t|\to\infty$ 时，$x(t)$ 不趋向于 0。虽然如此，但是这个事实对于下面所給出的形式演算并不重要，因为下面的形式演算是用来計算显然是有限的均方值的。

我們感謝雷托夫(С. М Рытов)向我們指出：用这种方式来定义傅里叶变换比本书俄文版中所用的方法为优。

这个关系式应当看成是我們在这里用符号来表示为$(x^2)_\omega$的这个量的定义。虽然x_ω是复数，但是$(x^2)_\omega$这个量显然是实数。(要說明这一点只需要指出：(118.4)的左边只在$\omega'=-\omega$时才不等于0，而要改变成复共軛量，就相当于把ω的符号反一下，也就是把ω和ω'互换一下。因此$(x^2)_\omega$是两个互为复共軛的量的乘积，因而是实数。)

把(118.4)代入$\varphi(\tau)$，并对$d\omega'$进行积分，我們求出：

$$\varphi(\tau)=\int_{-\infty}^{\infty}(x^2)_\omega e^{-i\omega\tau}d\omega. \qquad (118.5)$$

特别是，$\varphi(0)$就是这个起伏着的量本身的均方值：

$$\overline{x^2}=\int_{-\infty}^{\infty}(x^2)_\omega d\omega. \qquad (118.6)$$

我們看到：均方起伏的“频譜密度”就是$(x^2)_\omega$这个量(如果积分只遍及正的ω值，則为$2(x^2)_\omega$)。根据(118.5)，这些量也就是相关函数的傅里叶变换。相反地，

$$(x^2)_\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau. \qquad (118.7)$$

当我們把x这个量作为时間的函数来处理时，我們暗中假設它的行为是經典的。虽然如此，但是上述所有各公式可以很容易改写过以适用于量子力学的量。为此目的，应当不再是考慮x这个量，而是考慮它的量子力学算符$\hat{x}(t)$，其傅里叶变换为

$$\hat{x}_\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\hat{x}(t)e^{i\omega t}dt. \qquad (118.8)$$

不同时刻的算符$\hat{x}(t)$和$\hat{x}(t')$一般来讲是不可对易的，因而現在必須把相关函数定义为

$$\varphi(t'-t)=\frac{1}{2}\overline{[\hat{x}(t)\hat{x}(t')+\hat{x}(t')\hat{x}(t)]},\qquad(118.9)$$

式中横綫表示用精确的量子力学几率的方法来进行平均[1]。$(x^2)_\omega$ 这个量由

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'}+\hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega)=(x^2)_\omega\delta(\omega+\omega')\qquad(118.10)$$

来引入。应用这些定义，关系式(118.5—7)仍保持它們的形式。

关于确定函数 $\varphi(\tau)$ 的問題，是可以以普遍形式来解决的，只要所討論的是热力学起伏。在 §109 中已經指出，在这种情形下，x 的一个給定值对应于一个不完全的热力学平衡状态，而建立这个状态所进行的速率要比 x 这个量本身的变化率快得多。我們假設 x 这些量是經典的[2]。

在这一节中，我們在下面还将假設：在趋向完全平衡的过程中，系統中不发生其它任何离开完全平衡状态的偏离，因为否則就需要一些新的量来規定这些偏离；换句話說，在每一时刻物体的状态都是完全由 x 的值来决定的(对于更普遍的情形参看 §121)。

設 $x(t)$ 这个量在某一时刻 t 具有比平均起伏(即比 $(\overline{x^2})^{\frac{1}{2}}$)大得多的值。于是可以断言：在这一时刻以后，物体将趋向于回复到平衡状态，因而 x 将減小。同时，由于上面所作的假設，其变化率 $\dot{x}$ 在任何时刻都将完全决定于 x 本身在該时刻的值：$\dot{x}=\dot{x}(x)$。如果 x(同它的可能值的整个变化范圍比較起来)还是相当小，那末就可以把 $\dot{x}(x)$ 按 x 的冪次展开成級数，并只保留綫性項：

---

① 这里必須再提醒一下：根据統計学基本原理，无論我們是用系統的定态的精确波函数以力学的方式来进行平均、还是应用吉布斯分布来进行平均，平均过程的結果都是一样的。所不同的只在于：所求的量在前一种情形下被表示成物体能量的函数，而在后一种情形下被表示成物体温度的函数。

② 量子量的热力学起伏的最后結果之与經典量不同，只在于方程式的形式有所改变，这将在 §124 中指出(参看(124.21))。

$$\frac{dx}{dt}=-\lambda x, \tag{118.11}$$

式中 λ 为一正的常数。

其次，我們引入 $\xi_x(\tau)$ 这个量，把它定义为 $x(t)$ 这个量在 $t+\tau$ 时的平均值，而同时給出：它在前一时刻 t 具有給定值 x；这样一个平均值一般来讲是不等于 0 的。利用函数 $\xi_x(\tau)$，显然可以把相关函数 $\varphi(\tau)$ 写成形式

$$\varphi(\tau)=\overline{x\xi_x(\tau)}, \tag{118.12}$$

式中只遍及 x 在初始时刻 t 的不同值的几率来进行平均。

对于比平均起伏大得多的 ξ_x 值来讲，由(118.11)也得出

$$\frac{d\xi_x(\tau)}{d\tau}=-\lambda\xi_x(\tau). \tag{118.13}$$

我們必須假設：这个关系式对于任意小的 $\xi_x(\tau)$ 也是成立的。

把(118.13)进行积分，并且記得：根据定义，$\xi_x(0)=x$，我們就求出：

$$\xi_x(\tau)=xe^{-\lambda\tau},$$

最后，把它代入(118.12)，我們就得到确定时間相关函数的公式：

$$\varphi(\tau)=\overline{x^2}e^{-\lambda\tau}.$$

虽然如此，但是我們必須注意：在这种形式下，这个公式只适用于 $\tau>0$，因为在上述的推导中（方程式(118.13)）实际上隐含着假設：时刻 $t+\tau$ 出現在 t 之后。另一方面，我們有恒等式

$$\varphi(\tau)=\overline{x(t)x(t+\tau)}=\overline{x(t-\tau)x(t)}=\varphi(-\tau),$$

因为这种变换只相当于把我們据以进行平均的变量换一下符号（把 t 换成 $t-\tau$）。换句話說，$\varphi(\tau)$ 是 τ 的偶函数。

因此最后我們可以写成

$$\varphi(\tau)=\overline{x^2}e^{-\lambda|\tau|}, \tag{118.14}$$

这个公式同时适用于正 τ 和負 τ。这个函数在 $\tau=0$ 时具有两个不同的微商。其所以发生这种情况是由于我們所考虑的时間間隔

比建立非完全平衡(在給定的 x 值下的平衡)所需要的时間要大得多的緣故。考慮較短的时間間隔，这在热力学理論范圍內是不可能的，但无疑会得出在 $\tau=0$ 时$\frac{d\varphi}{d\tau}=0$ 的結果，正如 τ 的任何偶函数所应当的那样。

运用初等的积分就可以得出在 (118.5—7) 中函数 $\varphi(\tau)$ 的各傅里叶分量的表达式如下：

$$(x^2)_\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau=\frac{\lambda}{\pi(\omega^2+\lambda^2)}\overline{x^2}=$$

$$=\frac{\lambda k}{\pi\beta(\omega^2+\lambda^2)}. \tag{118.15}$$

我們所得到的这个結果也可以用另一种在实际应用中更为方便的方式来表示。

如上面所指出的，关系式 $\dot{x}=-\lambda x$ 对于 x 这个量本身(而不是对于其平均值 ξ_x) 只在 x 的值比其平均起伏大得多的情况下才是正确的。在任意的 x 值下，我們可以把 $\dot{x}$ 写成形式

$$\dot{x}=-\lambda x+y, \tag{118.16}$$

这个式子定义了一个新量 $y(t)$。虽然 y 这个量所經历的变动范圍按其絕对值来讲絕不会随着时間而改变它的性质，但是当 x 足够大(在上述的意义下)时，相对地讲，y 是一个很小的量，因而在(118.16)式中可以忽略掉。

把(118.16)式乘以 $e^{i\omega t}$，并对 dt 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 进行积分(同时把 $\dot{x}e^{i\omega t}$ 这一項进行分部积分)，我們得到：

$$x_\omega=\frac{y_\omega}{\lambda-i\omega},$$

再利用公式(118.4)和(118.15)，我們就得到：

$$(y^2)_\omega=\frac{\lambda}{\pi}\overline{x^2}. \tag{118.17}$$

值得注意的是：这个量不依赖于频率——这是一个有趣的事实。

同时(118.17)这个量也就是平均值 $\overline{y(t)y(t+\tau)}$ 的傅里叶分量(正像 $(x^2)_\omega$ 是平均值 $\overline{x(t)x(t+\tau)}$ 的傅里叶分量一样)。但是一个函数如果它的傅里叶分量不依赖于频率，那末这个函数就正比于 δ-函数；很容易看出这就是說，

$$\overline{y(t)y(t+\tau)}=2\lambda\overline{x^2}\delta(\tau). \qquad (118.18)$$

这个表达式在 $\tau\neq 0$ 时等于0——这一事实意味着：$y(t)$ 这个量在不同时刻的值彼此間不显示任何相关性。实际上，这个論断(以及从(118.18)得出的另一个結論：$\overline{y^2}=\infty$)自然是近似的；它只是意味着：$y(t)$ 这个量的值只在与建立非完全平衡(在給定的 x 下的平衡)所需要的时間同数量級的时間間隔內才是相关的，而如上所述，这个时間間隔在这里所闡述的理論中是被考虑为可以忽略不計的。由于这个緣故，必須注意：在这一节中所得到的关于各种量的傅里叶分量的所有公式，都只适用于比非完全平衡弛豫时間的倒数小得多的頻率。

§119. 动力学系数的对称性

我們来考虑一个不处于統計平衡状态的閉合系統，因此表征整个系統或其各个部分的一系列热力学量 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 一开始都具有非平衡值(在表征整个系統的热力学量中不应当包括像能量和体积这样的量，因为这些量对于閉合系統来讲是严格保持常数的)。像在§110中一样，为了方便起見，我們假設：已經从这些量把它們的平衡值減去，以致 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 直接表征系統的非平衡程度。

$x_1, x_2, \cdots, x_n$ 这些量将随时間而变化。我們假設：用这一組量可以完全表征出系統趋向平衡的过程，并且在这个过程中不发生其它任何离开完全平衡状态的偏离(参看上节)。于是 x_i 这个量

在每个非平衡状态的变化率 $\dot{x}_i$ 是在这个状态的 $x_1, \cdots, x_n$ 各值的函数:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \cdots, x_n). \tag{119.1}$$

我們假設:系統处于一个比較接近平衡的状态;这意思也就是:可以认为 x_i 这些量很小。于是我們可以把 $\dot{x}_i$ 这些变化率按 $x_1, \cdots, x_n$ 的幂次展开,并只取一次項,也就是說,把这些 $\dot{x}_i$ 表示成綫性組合的形式:

$$\dot{x}_i = -\sum_{k=1}^{n} \lambda_{ik} x_k,$$

式中 λ_{ik} 是一些常系数。在这个展开式中不可能有零次項存在,因为在平衡状态(即当 $x_1=0,\ x_2=0, \cdots$ 时)所有的变化率 $\dot{x}_i$ 一定也都变成 0。在下面我們也将像在 § 110 中一样省略掉求和符号;而把凡是出現两次的角标都理解为从 1 到 n 的求和。因此[①]

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k. \tag{119.2}$$

其次,我們引入系統的熵 S 的微商

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i}. \tag{119.3}$$

在平衡状态,熵为极大,以致

$$X_1 = 0,\ \ X_2 = 0,\ \ \cdots,\ \ X_n = 0, \tag{119.4}$$

而当 x_i 很小时,我們仍旧可以只取一次項而写成:

---

① 在具体应用中,常常碰到这样的情形:上述过程所趋向的完全平衡状态与某些外参量(例如,体积、外場等)有关,而这些外参量本身又随时間緩慢地变化;在这种情况下,所考慮的各量的平衡(平均)值也随着这些外参量而变化。如果这种变化足够緩慢,那末我們仍旧可以利用所有上述的关系式,所不同的只在于:$\bar{x}_i$ 这些平均值不再能假定为一直等于 0;如果用 $x_i^{(0)}$ 来代表它們,那末譬如像(119.2)就应当改写成:

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}(x_k - x_k^{(0)}) \tag{119.2a}$$

$$X_i = \beta_{ik} x_k, \tag{119.5}$$

(参看(110.7))。既然系数 β_{ik} 是 X_i 的一阶微商，也就是 S 的二阶微商，因此

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}, \tag{119.6}$$

(这一点在§110中就已經指出过了)，即这些系数相对于角标 i 和 k 是对称的，但是对于(119.2)中的 λ_{ik} 那些系数则絕不能这样說。

如果由(119.5)式把 x_i 这些量用 X_i 来表示，并把它們代入(119.2)，那末 $\dot{x}_i$ 这些变化率也可以表示成 X_i 的綫性組合，即我們得到形式为

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k \tag{119.7}$$

的方程組。我們把 γ_{ik} 这些量称为动力学系数。現在我們来证明：这些系数相对于角标 i 和 k 是对称的，即

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{119.8}$$

这个重要結果是由昂薩格(1931)* 首先发現的。

为了证明这一点，我們假設：x_i 这些量不等于它們的平均值，因为系統在起伏着。在这些量中我們取任意一个 x_i 在某一时刻 t 的值和另一个 x_k 在 $t+\tau$ 时的值，然后把它們的乘积 $x_i(t)x_k(t+\tau)$ 相对于时間 t (在給定的正 τ 值下)求平均。描述物体粒子(在沒有外磁場下)的运动的力学方程式，相对于时間反号来讲是对称的。因此在求平均时，究竟是在較迟的时刻取 x_k 而在較早的时刻取 x_i，还是反过来，这是完全沒有差别的。因此乘积 $x_i(t)x_k(t+\tau)$ 和 $x_i(t+\tau)x_k(t)$ 二者的平均值应当彼此相等：

$$\overline{x_i(t)x_k(t+\tau)} = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{119.9}$$

把这个等式对 τ 进行微分，然后令 $\tau=0$，我們就得到：

---

* 譯者注：L. Onsager, *Phys. Rev.*, 37, 405; 38, 2265(1931)。

$$\overline{x_i \dot{x}_k} = \overline{\dot{x}_i x_k}. \tag{119.10}$$

对于这样的推导必須作如下的說明，以避免引起誤解。如果把我們据以进行平均的变量 t 换一种符号而写成 $t-\tau$，那末我們就得到恒等式：

$$\overline{x_i(t)x_k(t+\tau)} = \overline{x_i(t-\tau)x_k(t)},$$

这可以写成形式

$$\varphi_{ki}(\tau) = \varphi_{ik}(-\tau), \tag{119.11}$$

式中我們引用了符号

$$\varphi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{119.12}$$

初看起来，似乎把(119.11)对 τ 进行微分并令 $\tau=0$ 以后，就会得到 $\dot{\varphi}_{ik}(0)=0$ 的結果。但是实际上在 §118 中已經指出，在我們这里所用的近似中，函数 $\varphi_{ik}(\tau)$（像 §118 中的 $\varphi(\tau)$ 一样）在 $\tau=0$ 这一点的两个微商—— $\tau\to+0$ 时的微商和 $\tau\to-0$ 时的微商——是不相同的。

現在我們把 $\dot{x}_i$ 的表达式(119.7)代入(119.10)：

$$\overline{x_i \gamma_{kl} X_l} = \overline{\gamma_{il} X_l x_k}.$$

但是根据(110.8)，我們有 $\overline{x_i X_l} = k\delta_{il}$ 的关系，因此

$$\gamma_{kl}\delta_{il} = \gamma_{ki} = \gamma_{il}\delta_{lk} = \gamma_{ik};$$

这就证明了关系式(119.8)。

但是对这个关系式还必須作两点說明。首先一点是：这个关系式的证明主要是利用了力学方程式相对于时間的对称性。但是对于在均速轉动物体中起伏的情形，或者对于物体处于外磁場中的情形，这种对称性的表述方式就变得有所不同。在这些情形中，只有在角速度 $\mathbf{\Omega}$（或磁場 $\mathbf{H}$）也同时反号的条件下，才能保证相对于时間反号的对称性。因此，在这种情形下动力学系数以 $\mathbf{\Omega}$ 或 $\mathbf{H}$ 作为参量而依賴于它們，并滿足下列关系式：

$$\gamma_{ik}(\Omega)=\gamma_{ki}(-\Omega),$$
$$\gamma_{ik}(\mathbf{H})=\gamma_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (119.13)$$

其次一点是：在推导(119.8)式时也隐含着这样的假設：即认为 x_i 这些量在时間反号时是保持不变的。但是如果这些量正比于某种宏观运动的速度，那末它們也将随着时間反号而反号。很容易看出：如果任意两个量 x_i 和 x_k 同时反号，那末关系式(119.10)仍旧成立，因而 $\gamma_{ik}=\gamma_{ki}$ 也成立。但是如果 x_i，x_k 这两个量中只有一个反号，而另一个保持不变，那末我們就有

$$\overline{x_i\dot{x}_k}=-\overline{\dot{x}_i x_k},$$

因而对于相应的动力学系数我們得到关系式

$$\gamma_{ik}=-\gamma_{ki}. \quad (119.14)$$

从(119.7)和(119.8)可以看出：由 γ_{ik} 这些系数可以构成 X_i 这些量的一个二次型函数

$$f=\frac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k, \quad (119.15)$$

而 $\dot{x}_i$ 这些变化率可以表示成这个"母函数" f 的微商：

$$\dot{x}_i=-\frac{\partial f}{\partial X_i}. \quad (119.16)$$

f 这个函数很重要，因为它直接决定熵 S 对时間的微商：

$$\dot{S}=\frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i=-X_i\dot{x}_i=X_i\frac{\partial f}{\partial X_i}.$$

而因为 f 是 X_i 的二次函数，所以根据欧勒定理有：

$$\dot{S}=2f. \quad (119.17)$$

随着系統趋向于平衡状态，熵 S 必然增长而趋近于一极大值。因此二次型 f 必然是正値确定的；这赋予 γ_{ik} 这些系数以一定条件。

与关系式(119.8)的推导完全类似，可以证明：如果把 X_i 这些量对时間的微商表示成 x_i 的綫性組合的形式：

$$\dot{X}_i=-\zeta_{ik}x_k, \quad (119.18)$$

那末 ζ_{ik} 这些系数也是对称的:

$$\zeta_{ik}=\zeta_{ki}. \tag{119.19}$$

因此也可以把 $\dot{X}_i$ 表示成二次函数

$$f=\frac{1}{2}\zeta_{ik}x_ix_k \tag{119.20}$$

的微商:

$$\dot{X}_i=-\frac{\partial f}{\partial x_i}. \tag{119.21}$$

利用公式(19.3), (119.5)和(119.6), 我們有:

$$dS=\frac{\partial S}{\partial x_k}dx_k=-X_kdx_k=-\beta_{ki}x_idx_k=$$
$$=-x_id(\beta_{ik}x_k)=-x_idX_i,$$

由此可以看出:

$$-\frac{\partial S}{\partial X_i}=x_i, \tag{119.22}$$

其中假定熵已被表示成 X_i 这些量的函数。因此微商 $\dot{S}$ 也可以写成形式

$$\dot{S}=\frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{X}_i=-x_i\dot{X}_i=x_i\frac{\partial f}{\partial x_i}=2f,$$

式中 f 如(119.20)所示。把此式同(119.17)进行比較, 我們就看到: (119.15)和(119.20)这两个函数 f 是同一个量, 只是用不同的变量来表示而已。

对于一个由处于外界媒质中的物体所形成的系統来讲, 可以把(119.17)式变换一下, 所利用的事实是: 閉合系統当偏离平衡状态时熵的改变等于 $-\frac{R_{\min}}{T_0}$, 其中 $R_{\min}$ 是把系統从它的平衡状态轉移到給定的状态所必需的极小功(参看(20.8))①。再利用 $R_{\min}=$

① 由于熵的改变和 $R_{\min}$ 之間有这种关系, 所以 X_i 这些量的定义也可以写成形式

$$X_i=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i}, \tag{119.3a}$$

有时候这个定义比(119.3)的定义用起来更方便些(参看(22.7))。

$=\Delta E-T_0\Delta S+P_0\Delta V$ 的关系（式中 E, S, V 是屬于物体的量，而 T_0, P_0 是媒质的溫度和压强)，我們就得到:

$$\dot{E}-T_0\dot{S}+P_0\dot{V}=-2fT_0. \tag{119.23}$$

特别是，如果平衡的偏离发生在物体的溫度和压强(各等于 T_0 和 P_0)恒定的条件下，那末

$$\dot{\Phi}=-2fT, \tag{119.24}$$

如果发生在恒定的溫度和体积下，则

$$\dot{F}=-2fT. \tag{119.25}$$

§ 120. 耗散函数

物体在外部媒质中的宏观运动一般来讲都伴随着不可逆的摩擦过程，这种摩擦效应就是使运动終于停止的原因。这时物体的动能轉变成热，或者說是耗散掉了。

对这样一种运动要作純力学的考虑显然是不可能的；因为宏观运动的能量轉变成物体和媒质的分子热运动的能量，所以这样一种純力学的考虑就会要求我們把所有这些粒子的运动方程都建立出来。因此能不能只用物体的“宏观”坐标来建立这种在媒质中运动的方程，这是一个屬于統計学范圍的問題。

但是这个間題还不能以普遍的形式来解决。因为物体的內部原子运动不仅依賴于物体在給定时刻的运动，而且还依賴于这个运动以往的历史，所以一般来讲，在这些运动方程中，不仅会出現物体的“宏观”坐标 $Q_1, Q_2, \cdots, Q_s$ 和它們对时間的一阶、二阶微商，而且还将出現所有更高阶的微商（更准确地讲就是坐标的某种积分算符）。在这种情况下，系統的宏观运动的拉格朗日函数当然是不存在的，因而不同情形的运动方程将具有完全不同的性质。

如果可以认为：給出坐标 Q_i 和速度 $\dot{Q}_i$ 以后就完全决定了系統在給定时刻的状态，因而可以把高阶微商忽略不計（是否可以忽

略不計，必須对每一种具体情形建立一个更精确的判据)，那末在这样的情形下，运动方程可以在普遍的形式下建立起来。我們还将假設：$\dot{Q}_i$ 这些速度本身都足够小，以致于它們的高阶微商可以忽略不計。最后我們假設：我們所討論的运动是一些在某种平衡位置附近的微振动——就这种联系来讲，这种情形正是通常所必須討論的；同时，我們假定 Q_i 这些坐标是这样来选择的：以使得在平衡位置时$Q_i=0$。于是，系統的动能 $K(\dot{Q}_i)$是速度 $\dot{Q}_i$ 的二次函数，而不依賴于坐标 Q_i 本身，而由于外力作用所引起的勢能 $U(Q_i)$則是坐标Q_i 的二次函数。

我們引入广义坐标 P_i，像通常一样，把它們定义为

$$P_i=\frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{120.1}$$

这些等式以速度的綫性組合形式来定义动量。借助于这些等式我們又可以用动量来表示速度，代入动能的表达式后，我們就得到动能是动量的二次函数，并且成立下列等式：

$$\dot{Q}_i=\frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \tag{120.2}$$

如果完全忽略掉耗散过程，那末运动方程就是通常的力学方程式，根据这些方程式，动量对时間的微商各等于相应的广义力 $-\frac{\partial U}{\partial Q_i}$：

$$\dot{P}_i=-\frac{\partial U}{\partial Q_i}. \tag{120.3}$$

首先应当注意：方程式(120.2—3)形式上同在 § 119 中建立起来的动力学系数对称原理是一致的，只要把在那里引入的 x_1，x_2，…，x_{2s} 那些量理解为坐标 Q_i 和动量 P_i。实际上，把物体从处于平衡位置的靜止状态引导到动量为 P_i、位置为 Q_i 的状态所必需的极小功为

$$R_{\min}=K(P_i)+U(Q_i),$$

因此 $X_1, X_2, \cdots, X_{2s}$ 这些量可以解釋为

$$X_{Q_i}=\frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i}=\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q_i}$$

和
$$X_{P_i}=\frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i}=\frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P_i},$$

这些微商(参看第 474 頁上的底注)，因而方程式(120. 2—3)相当于关系式(119. 7)，并且根据(119. 14)的法則[1]，我們有

$$\gamma_{Q_iP_i}=-T=-\gamma_{P_iQ_i}.$$

現在我們可以根据普遍关系式 (119. 7) 来写出考虑到耗散过程的运动方程，具体做法是把 X_{Q_i}, X_{P_i} 这些量的某种綫性組合附加到(120. 2—3)各等式的右边上去，同时使得动力学系数所要求的对称性能够滿足。但是很容易看出：方程式(120. 2)必須保持不变，因为这些方程式只不过是动量的定义(120. 1)的必然推論，而与耗散过程之存在与否毫无关系。因此可以断言：加到方程式(120. 3) 上去的只能是 X_{P_i} 这些量$\left(\text{即}\frac{\partial K}{\partial P_i}\text{这些微商}\right)$的綫性組合，否則动力学系数的对称性就被破坏。

于是我們得到一組形式为

$$\dot{P}_i=-\frac{\partial U}{\partial Q_i}-\sum_{k=1}^{s}\gamma_{ik}\frac{\partial K}{\partial P_k}$$

的方程式，式中 γ_{ik} 这些常系数之間存在着

$$\gamma_{ik}=\gamma_{ki} \tag{120. 4}$$

的关系。把$\frac{\partial K}{\partial P_k}=\dot{Q}_k$ 代入，最后我們可以写成：

[1] 我們在这里所遇到的屬于这一类情形：当时間反号时，一个变量(Q_i)保持不变，而另一个变量(P_i)反号。

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \dot{Q}_k. \tag{120.5}$$

这就是我們所求的运动方程組。我們看到：在我們所考虑的近似中，耗散过程的存在导致附加的“摩擦力”的出現，这些摩擦力对运动速度有綫性的依賴关系。由于关系式(120.4)的存在，这些力可以用一个二次函数

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k \tag{120.6}$$

对相应速度的微商来表示，这个函数称为耗散函数。于是

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{120.7}$$

引入拉格朗日函数 $L = K - U$，可以把这些运动方程写成形式

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \tag{120.8}$$

它們与通常形式的拉格朗日方程式不同之处在于右边出現耗散函数的微商。

摩擦的存在使得运动物体的总机械能 $(K+U)$ 减少。根据 § 119 的普遍結果，能量的这种衰减率决定于耗散函数。由于这一节和 § 119 所用的符号不同，我們把这一点再重新证明一下。我們有：

$$\frac{d}{dt}(K+U) = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right) = \sum_i \dot{Q}_i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right),$$

把(120.7)代入，并注意到耗散函数是一个二次函数，我們就得到：

$$\frac{d}{dt}(K+U) = -\sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f, \tag{120.9}$$

这正是我們所預期的。

最后我們指出：在有外磁場存在的情形下，运动方程仍旧取

(120.5)的形式，不同之处只在于(120.4)应当由

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H})=\gamma_{ki}(-\mathbf{H})$$

来代替。虽然如此，但正是由于这个緣故，不存在任何耗散函数可以用它的微商来定义摩擦力；因此运动方程也就不能写成(120.7)的形式。

§ 121. 几个热力学量的起伏的时間相关性

在 §118 中我們得到一个起伏着的热力学量的时間相关函数，那些結果也可以推广到在起伏中同时有几个热力学量 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 偏离它們的平衡値的情形。

类似于定义(118.1)，我們引入相关函数

$$\varphi_{ik}(\tau)=\overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{121.1}$$

这些函数同样滿足关系式

$$\varphi_{ik}(\tau)=\varphi_{ki}(-\tau) \tag{121.2}$$

(参看(119.11))。

代替(118.7)我們現在有

$$(x_ix_k)_\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_{ik}e^{i\omega\tau}d\tau, \tag{121.3}$$

式中$(x_ix_k)_\omega$这个量由

$$\overline{x_{i\omega}x_{k\omega'}}=(x_ix_k)_\omega\delta(\omega+\omega') \tag{121.4}$$

来定义。

我們来討論 $x_i(t)X_k(t+\tau)$ 的平均值(X_k 这个量由(119.3)和(119.5)所給出)。把 $X_k=\beta_{kl}x_l$ 代入，我們就得到：

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)}=\beta_{kl}\varphi_{li}(\tau).$$

另一方面，如果我們假定：在給定所有的 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 在 t 时的値时，X_k 这些量和 x_k 这些量在 $t+\tau$ 时的平均值各为 $\Xi_k(\tau)$ 和 $\xi_k(\tau)$，那末就可以写成(参看(118.12))：

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)}=\overline{x_i\dot{\Xi}_k(\tau)}.$$

我們把这个等式两边都对 τ 进行微分，然后用表达式

$$\dot{\Xi}_k=-\zeta_{kl}\xi_l$$

(这些式子中的系数 ζ_{kl} 与(119.18)中相同) 来代替微商 $\frac{d\dot{\Xi}_k}{d\tau}$。注意到 $\overline{x_i\xi_l(\tau)}=\varphi_{li}(\tau)$，我們就得到一組方程式

$$\beta_{kl}\frac{d\varphi_{li}}{d\tau}=-\zeta_{kl}\varphi_{li}\quad(\tau>0), \tag{121.5}$$

这組方程式确定 φ_{ik} 对 τ 的函数依賴关系；必須注意：这一組方程式在这种形式下只适用于 $\tau>0$ 的情形(参看 § 118)。

为了計算函数 φ_{ik} 的各傅里叶分量，我們把等式(121.5)两边都乘以 $e^{i\omega\tau}$，并对 τ 从 0 积分到 ∞。运用分部积分法，并考虑到 $\varphi_{ik}(\infty)=0$，我們就求出：

$$-\beta_{kl}\varphi_{li}(0)-i\omega\beta_{kl}\int_0^\infty\varphi_{li}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau=-\zeta_{kl}\int_0^\infty\varphi_{li}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau.$$

但是根据(110.9)，

$$\varphi_{li}(0)=\overline{x_ix_l}=k\beta^{-1}_{il},$$

因此

$$(\zeta_{kl}-i\omega\beta_{kl})\int_0^\infty\varphi_{li}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau=k\delta_{ki}.$$

由此我們看出：

$$\int_0^\infty\varphi_{li}e^{i\omega\tau}d\tau=k(\zeta-i\omega\beta)^{-1}_{li},$$

式中 $(\zeta-i\omega\beta)^{-1}_{li}$ 代表 $(\zeta-i\omega\beta)_{li}$ 的逆矩陣元。用 $-\tau$ 代替 τ，用 $-\omega$ 代替 ω，并利用关系式(121.2)，我們得到：

$$\int_{-\infty}^0\varphi_{li}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau=k(\zeta+i\omega\beta)^{-1}_{li}.$$

最后，把这两个等式加起来，并应用(121.3)，我們得到公式

$$2\pi(x_ix_k)_\omega=k(\zeta-i\omega\beta)^{-1}_{ki}+k(\zeta+i\omega\beta)^{-1}_{ik},\quad(121.6)$$

这个式子确定出我們所求的傅里叶分量，因此也就推广了公式(118.15)①。

β_{ik} 这些量总是形成一个对称矩陣。在沒有磁場的情况下，ζ_{ik} 也是对称矩陣，因而矩陣 $\zeta_{ik}\pm i\omega\beta_{ik}$ 及其逆矩陣也是对称的②。

我們所得到的这些結果也可以像在§118末尾所做的那样以另一种形式表示出来，具体做法是按照

$$\dot{X}_i=-\zeta_{ik}x_k+Y_i\quad(121.7)$$

引进一些新的量 Y_i；当 x_k 变得比其平均起伏大得多时，Y_i 这些量就可以忽略掉。完全像§118一样，通过簡单的計算以后我們就得到下列公式：

$$(Y_iY_k)_\omega=\frac{k}{2\pi}(\zeta_{ik}+\zeta_{ki}).\quad(121.8)$$

这些量仍旧不依賴于频率 ω。

类似地，对于以

$$\dot{x}_i=-\gamma_{ik}X_k+y_i\quad(121.9)$$

来定义的 y_i 这些量来讲，我們有：

---

① 如果只有一个量 x，那末我們有：

$$2\pi(x^2)_\omega=\frac{k}{\zeta-i\omega\beta}+\frac{k}{\zeta+i\omega\beta}=\frac{2k\zeta}{\zeta^2+\omega^2\beta^2}.$$

根据 λ，β，ζ 这些量的定义，在这里所考慮的情形下我們有簡单的关系式

$$X=\beta x,\quad\dot{X}=-\zeta x,\quad\dot{x}=-\lambda x;$$

因此 $\zeta=\lambda\beta$，因而我們重新得到(118.15)式。

② 如果 x_i,x_l 这些量中有一个隨着时間反号而反号，那末矩陣(121.6)应当是反对称的。这是因为在这种情形下 $\zeta_{il}=-\zeta_{li}$（参看(119.14)）并且 $\beta_{il}=0$ 的緣故。$\beta_{il}=0$ 的原因在于：β_{il} 是二次型(110.2)中乘积 x_ix_l 的系数，而这个二次型表示由于偏离平衡状态所引起的熵的改变；因为相对于时間反号来讲，熵是不变的，而乘积 x_ix_l 反号，所以熵不能依賴于这一项，亦即 $\beta_{il}=0$。

$$(y_i y_k)_\omega = \frac{k}{2\pi}(\gamma_{ik} + \gamma_{ki}). \qquad (121.10)$$

这个結果是十分显然的而不必再作一次計算，因为我們看到：在 x_i 各量和 X_i 各量之間具有对称的相互关系：正像 X_i 是熵对 x_i 的微商一样，x_i 这些量反过来也等于熵对 X_i 的微商。

我們再看一下

$$\overline{y_i(t) y_k(t+\tau)} = k(\gamma_{ik} + \gamma_{ki})\delta(\tau) \qquad (121.11)$$

这个公式，它之对应于(121.10)就像(118.18)之对应于(118.17)一样。

对于实际应用来說，(121.8)和(121.10)这两个公式具有这样的优点：它們所包含的是 ζ_{ik} 和 γ_{ik} 这两种矩陣元本身，而不是它們的逆矩陣元。

作为我們所得到的这些公式实际应用的一个例子，我們来考虑一維振子的起伏。也就是考虑一个靜止在平衡位置 ($Q=0$) 的物体，但是它能够沿着某个宏观坐标 Q 作微小振动。由于起伏的緣故，坐标 Q 实际上經历着离开平衡位置 $Q=0$ 的偏离。这种偏离的均方值可以用下列方式很容易計算出来。

我們把振子的势能写成形式

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2,$$

式中 m 是振子的“质量”(即广义动量 P 与速度 $\dot{Q}$ 之間的比例系数：$P = m\dot{Q}$)，ω_0 是振子(在沒有摩擦的情况下)的自由振动頻率。于是均方起伏(参看 § 111 习題 7)等于

$$\overline{Q^2} = \frac{kT}{m\omega_0^2}. \qquad (121.12)$$

但是計算坐标起伏的傅里叶分量 (即$(Q^2)_\omega$) 要更有兴趣些。我們現在針对振子的振动伴随着摩擦的普遍情形来計算它們。

伴随着摩擦的振子其运动方程为：

$$\dot{Q}=\frac{P}{m}, \tag{121.13}$$

$$\dot{P}=-m\omega_0^2Q-\gamma\frac{P}{m}, \tag{121.14}$$

式中$-\frac{\gamma P}{m}=-\gamma\dot{Q}$是“摩擦力”。在上一节中已經解釋过，如果$Q$和$P$被理解为$x_1$和$x_2$这两个量，那末相应的$X_1$和$X_2$为：$\frac{m\omega_0^2Q}{T}$和$\frac{P}{mT}$。这时方程式(121.13—14)起着关系式$\dot{x}_i=-\gamma_{ik}X_k$的作用，因此

$$\gamma_{11}=0,\qquad \gamma_{12}=-\gamma_{21}=-T,\qquad \gamma_{22}=\gamma T.$$

为了把这些方程式应用于起伏，我們把(121.14)改写成

$$\dot{P}=-m\omega_0^2Q-\gamma\frac{P}{m}+y \tag{121.15}$$

的形式；而方程式(120.13)因为是动量的定义，所以必須保持不变。根据公式(120.10)，我們直接得到：

$$(y^2)_\omega=\frac{k}{\pi}\gamma_{22}=\frac{\gamma kT}{\pi}.$$

最后，为了由此获得所求的$(Q^2)_\omega$，我們把$P=m\dot{Q}$代入(121.15)，而把它写成①：

$$m\ddot{Q}+\gamma\dot{Q}+m\omega_0^2Q=y. \tag{121.16}$$

把这个方程式乘以$e^{i\omega t}$，并对时間进行积分，我們就求出：

$$(-m\omega^2-i\omega\gamma+m\omega_0^2)Q_\omega=y_\omega,$$

由此最后得出：

$$(Q^2)_\omega=\frac{\gamma kT}{\pi[m^2(\omega^2-\omega_0^2)+\omega^2\gamma^2]}. \tag{121.17}$$

① 把(121.16)看成是起伏着的振子的“运动方程”，y这个量有时称为作用到振子上的“无規力”。

§122. 广义感应率

对于非热力学起伏的頻譜分布来讲，要得到一个普遍公式，类似于热力学起伏的(118.15)型的公式，是不可能的。虽然如此，但是把非热力学起伏的性质同某些外界影响对物体的作用联系起来，在許多情形下证明是可能的。这不仅适用于經典的量，而且也适用于具有量子性质的量。

在这个范疇內的物理量具有这样的性质：即对于每一个这种物理量都存在着一个外界影响，由一个出現在物体的哈密頓算符中的微扰算符

$$\hat{V}=-f(t)\hat{x} \tag{122.1}$$

来表征，式中 $\hat{x}$ 是与給定的物理量相对应的量子力学算符，而“微扰力” f 是时間的一个給定函数[①]。

在有这样一种微扰存在时，量子力学平均值 $\bar{x}$ 不等于0(而在沒有这种微扰存在时的平衡状态，$\bar{x}=0$)，并且可以表示为 $\hat{\alpha}f$，其中 $\hat{\alpha}$ 是一个綫性积分算符，它对函数 $f(t)$ 的作用由下列形式的方程式所給出：

$$\bar{x}(t)=\int_0^\infty K(\tau)f(t-\tau)d\tau, \tag{122.2}$$

式中 K 是一个依賴于媒质性质的时間函数。$\bar{x}$ 在某一时刻 t 的值显然只依賴于 f 这个“力”在以前諸时刻的值(而不依賴于以后諸时刻的值)；(122.2)的形式其所以如此选擇，就是为了滿足这个要求。

任何依賴于时間的微扰都可以用傅里叶变换的方法化成一套

① 举例来說，我們可以选擇外电場作为 f，而以物体在电場中所获得的电偶极矩为 x。

单色分量，这些单色分量对时間的依賴关系由一个 $e^{-i\omega t}$ 因子所給出。对于这样一种微扰，$\bar{x}$ 和 f 之間的关系式取这样的形式：

$$\bar{x}=\alpha(\omega)f, \tag{122.3}$$

式中函数 $\alpha(\omega)$ 被定义为

$$\alpha(\omega)=\int_0^\infty K(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau. \tag{122.4}$$

如果給出 $\alpha(\omega)$，那末物体在該种具体类型的扰动下的行为就完全确定了[①]。我們把 α 称为广义感应率[②]。它在我們所提出的理論中起着主要的作用，因为它可以用来表示 x 这个量的起伏。

一般来讲，$\alpha(\omega)$ 是一个复函数。我們把它的实部和虚部表示为 α' 和 α''：

$$\alpha(\omega)=\alpha'(\omega)+i\alpha''(\omega). \tag{122.5}$$

由定义(122.4)直接可以看出：

$$\alpha(-\omega)=\alpha^*(\omega). \tag{122.6}$$

把这个关系式分解成它的实部和虚部，我們得到

$$\alpha'(-\omega)=\alpha'(\omega),\quad \alpha''(-\omega)=-\alpha''(\omega), \tag{122.7}$$

即 $\alpha'(\omega)$ 是頻率的偶函数，而 $\alpha''(\omega)$ 是頻率的奇函数。函数 $\alpha''(\omega)$ 在 $\omega=0$ 时通过零点（有时是通过无限大）而反号。

必須强調指出：(122.6)的性质仅仅表示这一事实：对于任何实数的 f 来讲，由算符关系式 $\bar{x}=\hat{\alpha}f$ 必須得出实数的 $\bar{x}$。如果函数 $f(t)$ 由一个实数的表达式

$$f=\frac{1}{2}(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t}). \tag{122.8}$$

所給出，那末把算符 $\hat{\alpha}$ 作用到这两項的每一項上，我們就求出：

---

① 在前一个底注所举的例子中，α 代表物体的电极化率。

② 我們宁願用以这种方式定义的 α，而不願用通常应用的 $Z(\omega)=-1/i\omega\alpha$ 那个量，Z 称为广义阻抗，是在关系式 $f=Z\dot{x}$ 中出現的系数。

$$\bar{x}=\frac{1}{2}[\alpha(\omega)f_0e^{-i\omega t}+\alpha(-\omega)f_0^*e^{i\omega t}];\qquad(122.9)$$

这个式子成为实数的条件是和(122.6)一样的。

在$\omega\to\infty$的极限情形下，函数$\alpha(\omega)$趋向于一个有限的实数极限α_∞。为了确定起見，我們在下面假定这个极限为0；对于不等于0的极限，只需要对下面所推导出来的方程式稍为作一些显而易見的修改就行了。

物体在"力"f的作用下其状态的变化伴随着能量的吸收（耗散）：这个能量的来源是外来的扰动，而在它被物体吸收以后就轉变成（耗散在）物体内部的热。这种耗散也可以用α这个量来表示。为此目的，我們利用这一事实：物体的平均能量对时間的微商等于物体的哈密頓算符对时間的偏微商的平均值(参看§11)：

$$Q=\frac{dE}{dt}=\overline{\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}}.$$

因为在哈密頓算符$\hat{H}$中只有微扰$\hat{V}$可能依賴于时間，所以我們有：

$$Q=\frac{dE}{dt}=-\bar{x}\frac{df}{dt}.\qquad(122.10)$$

这个关系式在应用下面所提出的理論时十分重要。如果我們对于一个具体过程中的能量变化已有一确定的表达式，那末把这个表达式同(122.10)进行比較，我們就可以确定对于我們所考虑的变量x来讲是甚么量起着"力"f的作用。

由(122.8)和(122.9)把f和$\bar{x}$代入(122.10)，并在外来扰动的一个周期内进行平均，就可以得到(每秒钟的)平均能量耗散Q。于是包含$e^{\pm 2i\omega t}$因子的两項互相抵消，因而我們求出

$$Q=\frac{i\omega}{4}(\alpha^*-\alpha)|f_0|^2=\frac{\omega}{2}\alpha''|f_0|^2.\qquad(122.11)$$

由此我們看到：决定能量耗散的是感应率的虛部。因为所有的实

际过程总是伴随着一定的能量吸收($Q>0$)，所以我們得出一个重要結論：在所有的正频率下，α'' 都是不等于 0 的正值。

已經证明有可能利用复变函数論的数学技巧来获得函数 $\alpha(\omega)$ 的一些非常普遍的关系式。为此目的，我們把 ω 看成是一个复变量($\omega=\omega'+i\omega''$)，然后来研究函数 $\alpha(\omega)$ 在这个 ω-平面的上半部的性质。由于 $K(\tau)$ 对于一切正 τ 都是有限的，所以根据定义(122.4)可以得出結論：$\alpha(\omega)$ 在整个上半平面是一个单值函数，并且无論在哪里都不变成无限大，也就是說沒有奇点。实际上，只要 $\omega''>0$，則(122.4)中的被积式就包含一个指数衰减因子 $e^{-\tau\omega''}$，又因为函数 $K(\tau)$ 在整个积分区域內都是有限的，所以积分必然是收斂的。函数 $\alpha(\omega)$ 在实軸上($\omega''=0$ 的諸点)也沒有奇点，除了在原点有可能发生以外[①]。

函数 $\alpha(\omega)$ 在上半平面內不存在奇点，从物理观点来看，这是因果性原理的必然結論，——指出这一点对我們是十分有用的。因果性原理在我們对(122.2)式进行积分时已經用过，求那积分时只遍及一切在給定时刻 t 以前的时間，这也就是为什么(122.4)中的积分范圍是从 0 到 ∞(而不是从 $-\infty$ 到 $+\infty$)的緣故。

根据定义(122.4)，显然还有

$$\alpha(-\omega^*)=\alpha^*(\omega) \tag{122.12}$$

的关系。这是关系式(122.6)的推广((122.6)式只在 ω 为实数值时才成立)。特别是对于 ω 的純虛数值，我們有

$$\alpha(i\omega'')=\alpha^*(i\omega''),$$

因此我們可以得出結論：在虛軸上函数 $\alpha(\omega)$ 是实数。

我們来证明下述定理：函数 $\alpha(\omega)$ 除了在虛軸上为实数以外，

① 在 ω-平面的下半部，定义(122.4)是不适用的，这是因为积分发散的緣故。因此在下半平面內，函数 $\alpha(\omega)$ 只能作为(122.4)式来自上半平面的解析延拓来定义。在这个区域內，一般来讲，函数是可能有奇点的。

在 ω-平面上半部的任何有限点都不是实数；在虚軸上，$\alpha(\omega)$从在 $\omega=i0$ 处的一个正値 $\alpha_0>0$ 单調地下降到在 $\omega=i\infty$ 处的 0。由此也特别得出結論：$\alpha(\omega)$在上半平面沒有零点。

为了证明这一点[①]，我們利用复变函数論中的一个著名定理：根据这个定理，沿一封閉圍綫 C 所作的积分

$$\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega}\frac{d\omega}{\alpha(\omega)-a} \tag{122.13}$$

等于函数 $\alpha(\omega)-a$ 在以圍綫 C 为边界的区域内的零点数目与极点数目之差。我們設 a 为实数，并取上半平面中的实軸和一无限大的半圓作为圍綫 C（图 53）。首先我們假設 a 是有限值。因为在上半平面內，函数 $\alpha(\omega)$沒有极点，因而 $\alpha(\omega)-a$ 也沒有极点，所以上述积分所給出的就是函数 $\alpha(\omega)-a$ 的零点数目，亦即 $\alpha(\omega)$取实数值 a 的点数。

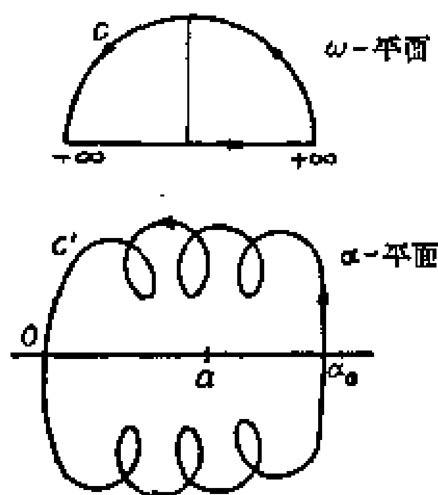


图 53

为了把积分計算出来，我們把它写成形式

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{C'}\frac{d\alpha}{\alpha-a},$$

这时积分是沿着复变量 α 平面中的圍綫 C' 来进行的，圍綫 C' 是 ω-平面中的圍綫 C 在 α-平面中的映象。整个无限大半圓被映象到 $\alpha=0$ 这一点，而坐标原点 $\omega=0$ 被映象到另一实数点 $\alpha=\alpha_0$。而 ω 的正、負两半实軸映象到 α-平面中成为两条非常复杂的曲綫(一般来讲有自相交叠的点)，这两条曲綫分别整个地位于上、下两半平面內。重要的是：这两条曲綫除了在 $\alpha=0$ 和 $\alpha=\alpha_0$ 两点以外不

① 以下所闡述的证明是由麦伊曼(Н. Н. Мейман)所給出的。

与实軸在任何一点相交，因为在 ω 为任何有限实数值时($\omega=0$ 除外)，α 都不取实数值。由于圍綫 C' 具有这种性质，因此如果 a 点是位于 0 和 α_0 之間(如图 53 所示)，那末当复数 $\alpha-a$ 沿着圍綫 C' 环繞一周时其幅角的总改变等于 2π；如果 a 位于 0 和 α_0 的区間以外，那末 $\alpha-a$ 的幅角的总改变等于 0。这个結論并不由于圍綫上有任何数目的自交点存在而受到影响。因此(122.13)式在 $0<a<\alpha_0$ 时等于 1，在 a 的其它任何值下则等于 0。

于是我們得出結論：在 ω-平面的上半部，对于位于上述区間内的任何实数值 a，$\alpha(\omega)$只取一次（在那个区間以外的任何实数值，$\alpha(\omega)$一次也不取）。由此我們首先可以得出这样的結論：在函数 $\alpha(\omega)$为实数的虚軸上，它不能具有极大値或极小値，否则它就会至少取某些値两次。因此在虚軸上函数 $\alpha(\omega)$单調地变化，在虚軸上对于从 α_0 到 0 的所有实数値，它都只取一次，而在别的地方不再取这些値。

如果 $\alpha_0=\infty$(即 $\alpha(\omega)$在 $\omega=0$ 这一点有一极点)，那末上述的证明只需要这样改变一下：（在 ω-平面内）圍綫 C 沿着实軸的部分，在原点附近应当沿着一个无限小的半圓从原点上方繞过去。同时，图 53 中的圍綫 C' 的改变，可以設想为是把 α_0 移到无穷远去的結果。

現在我們来推导一个把函数 $\alpha(\omega)$ 的实部和虚部相互联系起来的公式。为此，我們选取任意一个实数值 $\omega=\omega_0$，然后把 $\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}$ 这个函数沿着图 54 中所示的圍綫来进行积分。这个圍綫沿着整个实軸行进，而在 $\omega=\omega_0>0$ 这一点的上方繞过(如果 $\omega=0$ 这一点是函数 $\alpha(\omega)$ 的一个极点，那末当然也要在 $\omega=0$ 这一点的上方繞过)。这个圍綫由一个无限大的半圓来閉合。在无限大处，

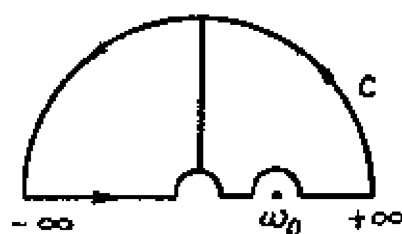


图 54

$\alpha \to 0$，因而函数 $\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}$ 比 $\frac{1}{\omega}$ 更快地趋向于 0。因此积分

$$\int_C \frac{\alpha}{\omega-\omega_0} d\omega$$

是收敛的；因为 $\alpha(\omega)$ 在上半平面内没有奇点，而 $\omega=\omega_0$ 这一点已被排除在积分区域以外，因此函数 $\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}$ 在围绕 C 以内的整个区域内都是解析的，因而上列积分等于 0。

这个积分沿着无限大半圆进行积分时单独地也等于 0。我們沿着一个无限小半圆（半徑 $\rho\to 0$）来繞过 ω_0 这一点。繞过这一点是以順时針方向来进行的，因此对积分的貢献等于 $-i\pi\alpha(\omega_0)$。如果 α_0 是有限的，那末就沒有必要繞过坐标原点了，因此沿着整个实軸的积分为：

$$\lim_{\rho\to 0}\left\{\int_{-\infty}^{\omega_0-\rho} \frac{\alpha}{\omega-\omega_0} d\omega + \int_{\omega_0+\rho}^{+\infty} \frac{\alpha}{\omega-\omega_0} d\omega\right\} - i\pi\alpha(\omega_0) = 0,$$

式中第一項就是一个从 $-\infty$ 积到 $+\infty$ 的积分主值。我們像通常一样用一短划穿过积分号来表示积分主值，于是有：

$$i\pi\alpha(\omega_0) = \fint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha}{\omega-\omega_0} d\omega. \tag{122.14}$$

积分变量 ω 在这里只取实数值。我們把积分变量改用字母 ξ 来代表，而用 ω 来代表給定的实数值 ω_0；并且我們把实变量 ω 的函数 $\alpha(\omega)$ 像 (122.5) 一样写成形式 $\alpha(\omega)=\alpha'(\omega)+i\alpha''(\omega)$。在 (122.14) 中把实部和虛部分离开来，最后我們求出下列两个关系式：

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi}\fint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega} d\xi \tag{122.15}$$

$$\alpha''(\omega)=-\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\alpha'(\xi)}{\xi-\omega}d\xi. \qquad (122.16)$$

这两个关系式是由克腊默斯和克朗尼希(Kramers, Kronig, 1927)用到的关于函数首先推导出来的。应当强調指出：我們在推导这两个关系式时所 $\alpha(\omega)$的唯一重要性质就是：在上半平面內沒有奇点[①]。因此可以說：克腊默斯-克朗尼希公式也像上述关于函数 $\alpha(\omega)$的性质一样，是因果性物理原理的直接結論。

$\alpha''(\xi)$是奇函数，利用这一点，我們也可以把(122.15)改写成形式

$$\alpha'(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega}d\xi+\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\alpha''(\xi)}{\xi+\omega}d\xi,$$

即

$$\alpha'(\omega)=\frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\xi\alpha''(\xi)}{\xi^2-\omega^2}d\xi. \qquad (122.17)$$

如果函数 $\alpha(\omega)$在 $\omega=0$ 这一点有一极点，而在它附近 $\alpha=\frac{iA}{\omega}$，那末沿着半圓繞过这个极点就对积分貢献一个附加的实数項 $-\frac{A}{\omega_0}$，这一項必須附加到等式(122.14)的左边上去。因此这一項也出现在(122.16)式中：

$$\alpha''(\omega)=-\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha'(\xi)}{\xi-\omega}d\xi+\frac{A}{\omega}; \qquad (122.18)$$

但是关系式(122.15)或(122.17)則保持不变。

---

① 至于 $\omega\to\infty$ 时 $\alpha\to0$ 的假設則是无关紧要的：假如 α_∞ 这个极限不等于 0，那末我們只需要考虑 $\alpha-\alpha_\infty$ 之差来代替 α，并在公式(122.15—16)中作相应的显而易見的改动。

我們也可以推导出一个用实軸上的 $\alpha''(\omega)$值来表示虛軸的上半段上的 $\alpha(\omega)$值的关系式。为此，我們考虑积分

$$\int \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}d\omega,$$

这个积分是沿着由实軸和上半平面內一无限大半圓所构成的圍綫来进行的（ω_0 为一实数）。这个积分可以用被积式在极点 $\omega=i\omega_0$ 的留数来計算。另一方面，沿着无限大半圓进行的积分等于 0，因此我們求出：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}d\omega = i\pi\alpha(i\omega_0).$$

在等式左边，实部变成 0，因为被积式是积分变量的一个奇函数。再把符号 ω_0 改成 ω，把 ω 改成 ξ，最后我們就得到

$$\alpha(i\omega)=\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\xi\alpha''(\xi)}{\omega^2+\xi^2}d\xi. \tag{122.19}$$

如果我們把这个关系式两边对 $d\omega$ 进行积分，我們就得到

$$\int_0^{\infty}\alpha(i\omega)d\omega=\int_0^{\infty}\alpha''(\omega)d\omega. \tag{122.20}$$

§ 123. 一个量的非热力学起伏

設物体处于一个确定的（第 n 个）定态，x 这个量屬于該物体。于是 (118.10) 的平均値可以作为算符的相应的对角綫矩陣元来計算：

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'}+\hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega)=\frac{1}{2}\sum_m[(x_\omega)_{nm}(x_{\omega'})_{mn}+(x_{\omega'})_{nm}(x_\omega)_{mn}], \tag{123.1}$$

式中求和遍及整个能譜。（由于 $\hat{x}_\omega$ 是一个复算符，方括号中的两項不是彼此一致的。）

算符 $\hat{x}(t)$ 依賴于时間，这意味着在計算它的矩陣元时必須使用依賴于时間的波函数。因此我們有:

$$(x_\omega)_{nm}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}x_{nm}e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}dt=x_{nm}\delta(\omega_{nm}+\omega), \quad (123.2)$$

式中 x_{nm} 就是通常用物体粒子坐标来表示的算符 $\hat{x}$ 的不依賴于时間的矩陣元，而 $\omega_{nm}=\frac{(E_n-E_m)}{h}$ 是在状态 n 和状态 m 之間的跃迁頻率。由此可見，

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'}+\hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega)=\frac{1}{2}\sum_m|x_{nm}|^2[\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega_{mn}+\omega')+$$

$$+\delta(\omega_{nm}+\omega')\delta(\omega_{mn}+\omega)],$$

(在这里我們利用了这一事实：由于 x 是实量，因而 $x_{nm}=x^*_{mn}$)。在方括号中 δ-函数的乘积显然可以改写成形式

$$\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega+\omega')+\delta(\omega_{mn}+\omega)\delta(\omega+\omega').$$

然后同(118.10)进行比較，我們就求出 $(x^2)_\omega$ 的表达式如下:

$$(x^2)_\omega=\frac{1}{2}\sum_m|x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{nm})+\delta(\omega+\omega_{mn})]. \quad (123.3)$$

关于这个式子的书写形式，我們可以作如下的解釋。虽然一个宏观物体的能級严格地讲是不連續的，但是它們是分布得如此稠密，以致于实际上差不多形成一个連續譜。如果把公式(123.3)在頻率的一个很小的(而仍旧足以包含很多能級的)間隔內来进行平均，那末就可以不用 δ-函数而把它写出来。如果 $\Gamma(E)$ 是物体能量小于和等于 E 的能級总数，那末就有

$$(x^2)_\omega=\frac{h}{2}|x_{nm}|^2\left(\frac{d\Gamma}{dE_m}+\frac{d\Gamma}{dE_{m'}}\right),$$

式中 $E_m=E_n+h\omega$，$E_{m'}=E_n-h\omega$。

現在我們假設有一个頻率为 ω 的周期性微扰作用到物体上去，这个微扰的算符为（参看(122.1)以及第 484 頁上的底注）:

$$\hat{V}=-f\hat{x}=-\frac{1}{2}(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t})\hat{x}. \tag{123.4}$$

在这个微扰的影响下，系統发生跃迁，(每单位时間内) $n\to m$ 的跃迁几率由公式①

$$w_{nm}=\frac{\pi|f_0|^2}{2\hbar^2}|x_{mn}|^2[\delta(\omega+\omega_{mn})+\delta(\omega+\omega_{nm})] \tag{123.5}$$

所給出。这个式子中的两项是由 (123.3) 中的两项分别引起的。在每次跃迁中系統吸收(或发射)一个量子 $\hbar\omega_{nm}$。物体(每单位时間内)所吸收的平均能量由和式

$$Q=\sum_m w_{nm}\hbar\omega_{mn}$$

所給出。把(123.5)代入上式，我們求出

$$Q=\frac{\pi}{2\hbar}|f_0|^2\sum_m|x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{mn})+\delta(\omega+\omega_{nm})]\omega_{nm},$$

考虑到 δ-函数只在其宗量等于 0 时才不等于 0，我們就得到：

$$Q=\frac{\pi}{2\hbar}\omega|f_0|^2\sum_m|x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{nm})-\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{123.6}$$

把公式(123.6)和(122.11)进行比较，我們就求出：

$$\alpha''(\omega)=\frac{\pi}{\hbar}\sum_m|x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{nm})-\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{123.7}$$

这样計算出来的 $(x^2)_\omega$ 和 $\alpha''(\omega)$ 这两个量彼此間存在着一个簡单的关系式。但是这个关系式只有在把这两个量表示成物体溫度的函数以后才显示出来。为此，我們用吉布斯分布来进行平均(参看第 466 頁上的底注)。对于$(x^2)_\omega$，我們有：

$$(x^2)_\omega=\frac{1}{2}\sum_n\sum_m e^{\frac{F-E_n}{kT}}|x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{nm})+\delta(\omega+\omega_{mn})],$$

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§42。

式中 E_n 为物体的諸能級，F 为物体的自由能，T 为物体的絕对溫度。因为現在求和是对 n 和 m 两个角标来进行的，所以它們的符号可以对換。我們把方括号剖开来，并且在第二項中把 m 和 n 彼此对換一下。我們就得到:

$$(x^2)_\omega=\frac{1}{2}\sum_n\sum_m\left(e^{\frac{F-E_n}{kT}}+e^{\frac{F-E_m}{kT}}\right)|x_{nm}|^2\delta(\omega+\omega_{nm})=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_n\sum_m e^{\frac{F-E_n}{kT}}\left(1+e^{\frac{\hbar\omega_{nm}}{kT}}\right)|x_{nm}|^2\delta(\omega+\omega_{nm}),$$

由于被加式中存在着 δ-函数，所以

$$(x^2)_\omega=\frac{1}{2}\left(1+e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\sum_n\sum_m e^{\frac{F-E_n}{kT}}|x_{nm}|^2\delta(\omega+\omega_{nm}).$$

用完全类似的方法，我們也可以求出:

$$\alpha''(\omega)=\frac{\pi}{\hbar}\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\sum_n\sum_m e^{\frac{F-E_n}{kT}}|x_{nm}|^2\delta(\omega+\omega_{nm}).$$

把这两个式子进行比較，我們就求出:

$$(x^2)_\omega=\frac{\hbar\alpha''}{2\pi}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT}=\frac{\hbar\alpha''}{\pi}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\right). \tag{123.8}$$

于是起伏量 x 的总的均方值由积分

$$\overline{x^2}=\frac{\hbar}{\pi}\int_0^\infty\alpha''(\omega)\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT}d\omega \tag{123.9}$$

所給出。这个重要关系式是由卡冷和威耳頓(1951)*求出来的，它把系統在外来扰动作用下的物理量起伏同耗散性质联系起来。我們看到：在(123.8)式中括号內的因子在形式上是一个頻率为 ω 的振子在溫度 T 下的平均能量(以 $\hbar\omega$ 为单位)；$\frac{1}{2}$ 那一項代表零点振

---

* 譯者注：H. B. Callen, T. A. Welton, *Phys. Rev.*, 83, 34(1951)。

动。

我們所得到的这些結果也可以用另一种形式来表示，这只需要把 x 这个量的自发起伏純粹形式地看成是由于虚构的"随机力" f 的作用的結果。于是可以很方便地把我們的方程式用傅里叶分量 x_ω 和 f_ω 写出来，就好像 x 是通常的量而不是算符一样。它們之間的关系式为

$$x_\omega=\alpha(\omega)f_\omega, \tag{123.10}$$

于是均方起伏可以写成形式

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}}=\alpha(\omega)\alpha(\omega')\overline{f_\omega f_{\omega'}}=(x^2)_\omega\delta(\omega+\omega')=$$
$$=|\alpha|^2(f^2)_\omega\delta(\omega+\omega').$$

因此我們由(123.8)式求出随机力的均方值的頻譜密度为

$$(f^2)_\omega=\frac{h\alpha''}{2\pi|\alpha|^2}\operatorname{cth}\frac{h\omega}{2kT}. \tag{123.11}$$

这种处理起伏的方法在具体应用理論时具有一定的优点。

在 $kT\gg h\omega$ 的溫度下，我們有 $\operatorname{cth}\left(\frac{h\omega}{2kT}\right)\cong\left(\frac{2kT}{h\omega}\right)$，因而公式(123.8)取

$$(x^2)_\omega=\frac{kT}{\pi\omega}\alpha''(\omega) \tag{123.12}$$

的形式，其中量子常数已經消失，这符合于这一事实：在这样的条件下，起伏是經典的。

如果对于所有有关的頻率（$\alpha''(\omega)$ 显著不等于 0 的那些頻率）来讲，不等式 $kT\gg h\omega$ 都能成立，那末在积分公式(123.9)中也可以过渡到經典的情形去：

$$\overline{x^2}=\frac{2kT}{\pi}\int_0^\infty\frac{\alpha''(\omega)}{\omega}d\omega.$$

根据公式(122.17)，上式中的积分可以用 α' 的靜态值来 $\alpha'(0)$ 表示，而因为当 $\omega=0$ 时，虚部 $\alpha''=0$，所以 $\alpha'(0)=\alpha(0)$，因而我們有

$$\overline{x^2} = kT\alpha(0). \tag{123.13}$$

但是 $\alpha(0)=\frac{1}{\beta T}$(參看下面的(124.19)式)。于是我們又回到我們所熟悉的結果(參看(109.4)):

$$\overline{x^2}=\frac{k}{\beta}.$$

这是不足为奇的，因为这个結果只取决于 x 是一个經典量，而并不需要假定起伏是热力学的。

习 題

試用直接計算受微扰系統中的平均值 $\bar{x}$ 的量子力学方法来推导关系式(122.17)。

解 設 $\Psi_n^{(0)}$ 为未受微扰系統的本征函数。我們用一般的方法，来寻求受微扰系統在一級近似下的本征函数

$$\Psi_n=\Psi_n^{(0)}+\sum_m a_{mn}\Psi_m^{(0)},$$

式中 a_{mn} 这些系数滿足方程式

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt}=V_{mn}e^{i\omega_{mn}t}=-\frac{1}{2}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t}).$$

由此得出

$$a_{mn}=\frac{1}{2\hbar}x_{mn}\,e^{i\omega_{mn}t}\left(\frac{f_0e^{-i\omega t}}{\omega_{mn}-\omega}+\frac{f_0^*e^{i\omega t}}{\omega_{mn}+\omega}\right).$$

同时我們假設：$|\omega|$ 同无論哪一个 ω_{mn} 都不一致。借助于上面所得到的函数 Ψ_n，我們把 x 的平均值作为算符 $\hat{x}$ 的相应的对角綫矩陣元来計算；在一級近似下，我們有

$$\begin{aligned}\bar{x}=\int\Psi_n^*\hat{x}\Psi_n dq&=\sum_m(a_{mn}x_{nm}e^{i\omega_{nm}t}+a_{mn}^*x_{mn}e^{i\omega_{mn}t})=\\&=\frac{1}{2\hbar}\sum_m\left[\frac{x_{mn}x_{nm}}{\omega_{mn}-\omega}+\frac{x_{mn}x_{nm}}{\omega_{mn}+\omega}\right](f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t})=\\&=\frac{1}{2\hbar}\sum_m\frac{\omega_{mn}|x_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2-\omega^2}\,(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t}).\end{aligned}$$

把这个式子同定义(122.3)进行比較，我們就看到：

$$\alpha'(\omega)=\frac{2}{\hbar}\sum_m\frac{\omega_{mn}|x_{nm}|^2}{\omega_{mn}^2-\omega^2}\tag{1}$$

(在計算中略去了 α 的虛部，这是自然的，因为我們已經假定了 $|\omega|\neq\omega_{mn}$)。把(1)和(123.7)两式代入公式(122.17)，就不难证实(122.17)式确实是恒等地滿足的。(这时必須注意：在(122.17)式中，积分只对正的 ξ 値进行，所以 $\alpha''(\xi)$ 中的两个 δ-函数只有一个可能不等于 0。)

§124. 几个量的非热力学起伏

上述結果可以很容易地推广到同时考虑几个起伏量 x_i 的情形。在对这种情形进行推导时，我們不再重复那些完全类似于前几节中已經作过的詳細計算。

設 x_i 和 x_k 为任意两个我們所考虑的物理量。我們引入算符的对称化乘积的量子力学平均值

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_{i\omega}\hat{x}_{k\omega'}+\hat{x}_{k\omega'}\hat{x}_{i\omega})=(x_ix_k)_\omega\delta(\omega+\omega'),\tag{124.1}$$

它是(123.1)式的推广。作类似于推导(123.3)所进行的計算，就得到如下的結果：

$$(x_ix_k)_\omega=\frac{1}{2}\sum_m\{(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{nm})+\\+(x_k)_{nm}(x_i)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})\}.\tag{124.2}$$

作用到物体上的外来微扰可以写成形式①

$$\hat{V}=-f_i\hat{x}_i=-\frac{1}{2}\{f_{0i}e^{-i\omega t}+f_{0i}^*e^{i\omega t}\}\hat{x}_i.\tag{124.3}$$

作类似于推导(123.6)时的計算，就得到物体在每单位时間內所吸收的能量：

$$Q=\frac{\pi}{2\hbar}\omega\sum_m f_{0i}f_{0k}^*[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega+\omega_{nm})-\\-(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})].\tag{124.4}$$

① 应当記住：重复的角标 i 和 k 总是意味着求和。

定义(122.9)的推广方式如下:

$$\overline{x_i}=\frac{1}{2}(\alpha_{ik}f_{0k}e^{-i\omega t}+\alpha_{ik}^{*}f_{0k}^{*}e^{i\omega t}), \tag{124.5}$$

如果所有的量都被表示成复数形式($\sim e^{-i\omega t}$), 那末上式也可以写成

$$\overline{x_i}=\alpha_{ik}f_k. \tag{124.6}$$

内能的变化率可以用外来扰动来表示:

$$\dot{E}=-\overline{x_i}\dot{f}_i. \tag{124.7}$$

这个公式也像(122.10)一样, 通常在具体运用理論时用来建立 x_i 和 f_i 这两个量之間的实际对应关系。

把(124.5)代入(124.7), 并在外来扰动的一个周期内进行平均, 我們就得到能量耗散的表达式

$$Q=\frac{i\omega}{4}(\alpha_{ik}^{*}-\alpha_{ki})f_{0i}f_{0k}^{*} \tag{124.8}$$

以代替(122.11)。同(124.4)式进行比較, 就給出

$$\alpha_{ik}^{*}-\alpha_{ki}=-\frac{2\pi i}{h}\sum_{m}[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega+\omega_{nm})-$$

$$-(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{124.9}$$

如果把这个式子和(124.2)式像在前一节中那样按照吉布斯分布来进行平均, 我們就得到(123.8)式的推广結果如下:

$$(x_ix_k)_\omega=\frac{ih}{4\pi}(\alpha_{ik}^{*}-\alpha_{ki})\mathrm{cth}\frac{h\omega}{2kT}. \tag{124.10}$$

像(123.10—11)两式一样, 我們也可以把(124.10)表示成“随机力”的起伏, “随机力”的作用所給出的結果是与 x_i 这些量的自发起伏等效的。为此, 我們把 $x_{i\omega}$ 和 $f_{i\omega}$ 写成

$$x_{i\omega}=\alpha_{ik}f_{k\omega},\qquad f_{i\omega}=\alpha_{ik}^{-1}x_{k\omega}; \tag{124.11}$$

因而

$$(f_if_k)_\omega=\alpha_{il}^{-1}\alpha_{km}^{*-1}(x_lx_m)_\omega.$$

把(124.10)代入上式，我們就得到

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{ih}{4\pi}(\alpha_{ik}^{-1} - \alpha_{ki}^{*-1}) \operatorname{cth} \frac{h\omega}{2kT}. \tag{124.12}$$

我們所得到的这个关系式使我們能够作出一些关于 α_{ik} 这些量的对称性的結論[①]*。我們首先假設：x_i, x_k 这些量当时間反号时保持不变；于是与它們对应的算符 $\hat{x}_i$, $\hat{x}_k$ 也是純实数的算符。此外，我們还认为：物体沒有"磁結构"，也不处于外磁場中；于是物体的定态波函数也是实函数[②]。因此 x_i 这些量的矩陣元也都是实数，并且由于矩陣的自軛性（厄米性），所以我們有

$$(x_i)_{nm} = (x_i)^*_{mn} = (x_i)_{mn}.$$

由此我們看到：等式(124.9)的右边相对于指标 i 和 k 是对称的，因而左边相对于 i 和 k 也是对称的。所以，

$$\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \alpha^*_{ki} - \alpha_{ik},$$

即

$$\alpha_{ik} + \alpha^*_{ik} = \alpha_{ki} + \alpha^*_{ki},$$

換句話說，我們得出結論：α_{ik} 的实部是对称的。

但是每一个 α_{ik} 这种量的实部 α'_{ik} 和虛部 α''_{ik} 都是由綫性积分关系式——克拉默斯-克朗尼希公式——相互联系起来的。所以由 α'_{ik} 的对称性也就得出 α''_{ik} 的对称性的結論，因此整个 α_{ik} 也是对称的。因此我們得到最后結果：

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}. \tag{124.13}$$

---

① 这里所闡述的結果根据 H. B. Callen, M. L. Barash, J. L. Jackson 和 R. F. Green(1952)。

* 譯者注：H. B. Callen, M. L. Barash, C. B. Jackson, *Phys. Rev.*, **88**, 1382 (1952)；H. B. Callen, R. F. Green, *Phys. Rev.*, **86**, 704; **88**, 1387(1952)。

② 相互作用粒子系統的精細能級只可能相对于系統的总动量矩的方向是簡并的。如果我們假設物体是封閉在一个剛壁的容器內，那末度的簡并这种来源就可以消除掉。于是物体的能級就是非簡并的，因而与这些能級对应的正确波函数可以选择为实函数。

如果物体处于均匀的外磁場 **H** 中，那末关系式(121.13)的形式就有些改变。在磁場中的系統的波函数不是实数，但具有这种性质：

$$\psi^*(\mathbf{H})=\psi(-\mathbf{H}).$$

相应地，对于 x_i 这些量的矩陣元我們有

$$x_{i,nm}(\mathbf{H})=x_{i,mn}(-\mathbf{H}),$$

因而 (124.9) 右边的表达式要相对于角标 i 和 k 的置换仍保持不变，那末只有同时也使磁場 **H** 反号。因此我們得到关系式

$$\alpha_{ik}^*(\mathbf{H})-\alpha_{ki}(\mathbf{H})=\alpha_{ki}^*(-\mathbf{H})-\alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

由克拉默斯-克朗尼希关系式 (122.14) 还可以得出一个关系式，它所建立的联系形式为

$$\alpha_{ki}=i\hat{J}(\alpha_{ki}),$$

式中 $\hat{J}$ 是一个綫性实算符。把这个等式加上它的厄米自軛等式 $\alpha_{ik}^*=-i\hat{J}(\alpha_{ik}^*)$，我們就得到

$$\alpha_{ik}^*+\alpha_{ki}=-i\hat{J}(\alpha_{ik}^*-\alpha_{ki})$$

(在这里，所有的 α_{ik} 值自然是在同样的 **H** 值下来取的)。由此可以看出：如果 $\alpha_{ik}^*-\alpha_{ki}$ 之差具有某种对称性，那末 $\alpha_{ik}^*+\alpha_{ki}$ 之和也具有同样的对称性，因而 α_{ik} 这些系数本身也具有这种对称性。因此

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H})=\alpha_{ki}(-\mathbf{H}). \tag{124.14}$$

最后，我們假定在 x_i 这些量中有一些是随着时間反号而反号的。对应于这种量的量子力学算符是純虚数的算符，因此

$$(x_i)_{nm}=(x_i)_{mn}^*=-(x_i)_{mn}.$$

如果 x_i，x_k 这两个量都屬于这种类型，那末全部推导和(124.13)的結果仍保持不变。但是如果这两个量中只有一个随着时間反号而反号，那末我們就看到：当角标 i 和 k 置换时，等式(124.9)的右边反号。相应地，代替(124.13)式，我們得到

$$\alpha_{ik}=-\alpha_{ki}. \tag{124.15}$$

类似地，在磁場中我們有

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H})=-\alpha_{ki}(-\mathbf{H}) \tag{124.16}$$

来代替(124.14)。

所有这些关系式自然也可以作为起伏的时間对称性的結論而从(124.10)式推导出来。在傅里叶分量中，时間反号表現为把 ω 换成 $-\omega$（如果 x_i 这个量本身不随时間反号而改变的話）。这在(124.1)式中（事实上它只在 $\omega'=-\omega$ 时才不等于 0）相当于把 ω 和 ω' 置换一下，或者也就是把角标 i 和 k 置换一下。因此起伏的时間对称性也就意味着：

$$(x_ix_k)_\omega=(x_kx_i)_\omega,$$

即等式(124.10)左边相对于 i,k 是对称的，因而右边相对于 i,k 也是对称的，因此我們再一次获得关系式(124.13)。关于 α_{ik} 这些系数的对称性的这种推导，类似于通常对昂薩格动力学系数对称原理的推导(§119)；下面我們将看到，(124.13—16)这些公式可以看成是該对称原理的推广。

現在我們来看一下：上面所提出的普遍理論与热力学起伏理論有何联系。应当提醒一下：所謂热力学起伏是指这样一些量的起伏：給定它們的值以后就可以确定系統的任何非平衡状态；换句話說，这种量的弛豫时間比系統中其它趋向于平衡的可能过程的弛豫时間要大得多。这些量的特征是：它們遵循下列形式的方程式(参看(119.7))：

$$\dot{x}_i=-\gamma_{ik}X_k,$$

这些方程式描述处于非平衡状态的閉合系統的行为$\left(X_k\right.$ 表示系統的总熵的微商 $\left.-\dfrac{\partial S}{\partial x_k}\right.$，参看(110.7)$\left.\right)$。如果系統不是閉合的，而是处于外力的作用下，那末在这些方程式的右边必須再各加上一个

附加項，我們把它們表示为 y_i:

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k + y_i. \tag{124.17}$$

y_i 这些量也可以用 f_i 那些表征微扰的量来表示①。

为此，我們假設：作用到物体上的力都是靜力，即 f_i 都是常数。这样的扰动使得平衡状态发生"位移"，在位移了的平衡状态下，X_i 的平均值不再等于 0。这些新的平均值可以用 f_i 以下列方式来表示：处于这种恒定微扰的影响下的物体共能量等于

$$E = E_0 - f_i \bar{x}_i,$$

式中 E_0 为物体在未受微扰时的能量。这时的热力学恒等式为

$$dE = TdS + \frac{\partial E}{\partial f_i} df_i.$$

但是根据普遍公式(11.4)，我們有：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial f_i}\right)_S = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial f_i}} = \overline{\frac{\partial \hat{V}}{\partial f_i}} = -\overline{x_i},$$

因此

$$dE = d(E_0 - f_i \overline{x_i}) = TdS - \overline{x_i} df_i,$$

即

$$dE_0 = TdS + f_i d\overline{x_i}.$$

因此我們求出平衡值

$$\overline{X_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \overline{x}_i}\right)_{E_0} = \frac{f_i}{T}.$$

另一方面，在平衡状态下，方程式(124.17)右边必須等于 0。因此我們看到：借助于 f_i 这些量，这些方程式可以写成形式

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}\left(X_k - \frac{f_k}{T}\right). \tag{124.18}$$

---

① 必須指出：还可以賦予方程式(124.17)以另一种意义。这就是說：y_i(或 f_i)这些量可以不看成是某种外来微扰对远离平衡状态的系統的作用，而看成是一些"随机力"，这些随机力的引入使得这些方程式适用于在閉合系統中的 x_i 的起伏变化。这样的处理方法相当于提供(124.12)型的基本公式。

現在我們可以把出現在上述普遍理論中的系数 α_{ik} 同动力学系数 γ_{ik} 联系起来。为此，我們从(124.5)把 x_i 代入(124.18)，并把 X_i 表示成綫性組合：

$$X_i=\beta_{ik}x_k.$$

在(124.18)中我們把包含 $e^{-i\omega t}$ 和 $e^{i\omega t}$ 的項分离开来，我們就得到

$$i\omega\alpha_{im}f_{0m}-\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}f_{0m}=-\frac{1}{T}\gamma_{im}f_{0m},$$

由于 f_{0m} 是任意的，所以由此得出这些系数之間的关系式如下：

$$i\omega\alpha_{im}-\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}=-\frac{1}{T}\gamma_{im},$$

即

$$\alpha_{ik}=\frac{1}{T}(\beta_{ik}-i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1}, \qquad (124.19)$$

式中指数 -1 表示取逆矩陣。这也就是我們所求的关系式。

根据定义，β_{ik} 这些系数相对于它們的角标是对称的 $\left(\text{因为 } \beta_{ik}=-\frac{\partial^2 S}{\partial x_i\partial x_k}, \text{参看(110.2)式}\right)$。因此由 α_{ik} 的对称也就得出 γ_{ik} 对称的結論，即通常的动力学系数对称原理①。

把(124.19)代入(124.12)，我們得到

$$(f_if_k)_\omega=\frac{\hbar\omega T}{4\pi}(\gamma_{ik}^{-1}+\gamma_{ki}^{-1})\mathrm{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT},$$

对于 $y_i=-\frac{\gamma_{ik}f_k}{T}$ 这些量来讲，則有：

① 至于在(124.15)的情形下，也应当有 $\gamma_{ik}=-\gamma_{ki}$ 的关系。这个关系也应当可以从(124.19)得出，只要注意到：在这种情况下，$\beta_{ik}=0$。实际上，β_{ik} 是代表熵在偏离平衡状态下的改变的二次型中乘积 x_ix_k 的系数(参看(110.2))；但是相对于时間反号来讲熵是不变量，而在这里所討論的情形下，乘积 x_ix_k 是随时間反号而反号的；所以这样的項不可能存在于熵的表达式中，因此 $\beta_{ik}=0$。

$$(y_i y_k)_\omega = \frac{h\omega}{4\pi T}(\gamma_{ik}+\gamma_{ki})\,\mathrm{cth}\,\frac{h\omega}{2kT}. \qquad (124.20)$$

这个关系式与适用于經典量 y_i 的起伏的公式(121.10)之不同，在于一个

$$\frac{h\omega}{2kT}\mathrm{cth}\frac{h\omega}{2kT} \qquad (124.21)$$

因子。在經典的极限情形下，$h\omega \ll kT$，这个因子趋近于 1，因此(124.20)就和(121.10)变得完全一样了。

第十三章　宏观物体的对称

§ 125. 物体中粒子位形的对称

在这一章中我們将討論宏观物体所可能具有的各种对称性。我們从研究最普遍的对称性即物体中粒子位形的对称来开始。

运动着的原子和分子在物体中并不占据完全确定的位置；为了对它們的位形作严格的統計描述，必須引入一个“密度函数”$\rho(x, y, z)$，来确定粒子在不同位置的几率：ρdV 是一单个粒子处于体积元 dV 内的几率。函数 $\rho(x, y, z)$ 在某些坐标变换（平移、旋轉、反映）下保持不变，粒子位形的对称性就是由这些坐标变换来确定的。一个給定物体的整个这一套对称变换就构成它的对称群。

如果物体是由不同的原子所构成的，那末函数 ρ 就必須分别对每一种原子来确定。虽然如此，但是这种情况对我們来讲并不重要，因为在实际物体中所有这些函数事实上都具有同样的对称。用于这种目的的函数 ρ 也可以定义为由所有的原子在每一点所产生的总电子密度。

对称性最高的物体是各向同性体，它們的性质在所有的方向都是相同的；气体和液体（以及非晶态固体）都是各向同性体。显然，在这样的物体中对于每一个粒子来讲，它在空間的所有位置一定都是等几率的，即必然有 $\rho=$常数[①]。这是因为，假如粒子在某一位置的几率大于在其它位置的几率，那末物体在不同方向（例如，

---

① 必須强調指出：$\rho=$常数絕不是保证物体各向同性的充分条件。物体可以具有一个恒定的密度函数而同时由于它的某些其它性质又可以是各向异性的（参看 § 126）。

在通过几率的两个极大值的方向和在不通过极大值的方向）的性质就会不相同了。

相反地，在各向异性的晶态固体中密度函数絕不可能是常数。在这种情形下它是一个三重周期函数（其周期等于晶格的周期），并且在与諸格点相对应的諸点具有尖銳的极大值。除了平移对称以外，晶格（亦即函数 $\rho(x, y, z)$）还具有相对于各种旋轉和反映的对称。可以由某种对称变换来对換位置的格点称为等效格点。晶体对称的类型将在§§127—132中考慮。

在自然界中是否可能存在密度函数只依賴于一个或两个坐标而不是依賴于所有三个坐标的一种物体，这是一个理論上很有兴趣的問題（派尔斯（1934）和朗道（1937）都討論过这个問題）。例如，$\rho=\rho(x)$的物体可以設想为是由許多等間隔的平行平面（垂直于 x-軸）构成的，但是在每一个平面上原子的分布是无序的。在 $\rho=\rho(x, y)$ 的情形下，原子是无序地分布在許多平行于 z-軸的直綫上，而这些直綫本身則是規則地相互間隔开来的。

为了研究这个問題，我們来考慮物体的一个小区域由于連續不断发生起伏的緣故而經历的位移。显然，如果这种位移随着物体大小的增加而无限地增长，那末这就会使得函数 ρ"散布"开来，而与我們所作的假設发生矛盾。換句話說，只可能存在这样的分布函数 ρ：对于这种分布来讲，不管物体多么大，平均起伏位移总是保持为有限的。

首先我們来驗证：对于通常的晶体来讲，这个条件是滿足的。設 $\mathbf{u}(x, y, z)$ 代表坐标为 (x, y, z) 的一个区域元的起伏位移矢量，我們把 $\mathbf{u}$ 表示为傅里叶級数的形式：

$$\mathbf{u}=\sum_{\mathbf{f}}\mathbf{u}_{\mathbf{f}}e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}; \tag{125.1}$$

这个級数只包含波矢不太大$\left(f\lesssim\frac{1}{d}，其中 d 为位移区域元的綫度\right)$

的各項。我們来考虑 u 在恒温下的起伏；它們的几率由公式(116.1—2)来决定。

为了計算 $\Delta F_{总}$，我們必須把 $F-\bar{F}$ 按位移的冪次展开。这时在展开式中不包含函数 $\mathbf{u}(x,y,z)$ 本身，而只包含它的微商(参看 § 116)，因为 $\mathbf{u}$=常数只不过相当于把物体整体地位移一下，所以 $F-\bar{F}$ 在 $\mathbf{u}$=常数时必須等于 0。至于 u 对各坐标的微商，那末显然在展开式中首先不可能出現它們的綫性項；否則 F 就不可能在 $\mathbf{u}=0$ 时有极小值。其次，由于波矢 f 很小，在自由能的展开式中我們可以只取 u 的一阶微商的各二次項，而忽略掉包含更高阶微商的各項。結果我們就求出 $\Delta F_{总}$ 的形式为

$$\Delta F_{总}=V\sum_{\mathbf{f}}|\mathbf{u}\ |^2\varphi_{\mathrm{II}}(f_x,f_y,f_z),$$

式中 $\varphi_{\mathrm{II}}(f_x,f_y,f_z)$是矢量 f 各分量的二次函数。

由此得出起伏 u 的均方值为(参看由(116.5)得出(116.6)的步驟)

$$\overline{|\mathbf{u}_f|^2}\sim\frac{kT}{V}\frac{1}{\varphi_{\mathrm{II}}(f_x,f_y,f_z)},$$

而对于总位移 u 的均方值我們得到:

$$\overline{u^2}=\sum_{\mathbf{f}}\overline{|\mathbf{u}_\mathbf{f}|^2}\sim kT\iiint\frac{df_xdf_ydf_z}{\varphi_{\mathrm{II}}(f_x,f_y,f_z)}\qquad(125.2)$$

(对 f 的求和可以像通常一样，在乘以 $Vdf_xdf_ydf_z$ 以后用积分来代替)。这个积分綫性地依賴于 f，所以它在下限($\mathbf{f}\to0$) 也是收斂的。因此起伏位移的均方值是一个有限的量，而不依賴于物体的大小，这是理所应当的。

現在我們来考虑密度函数为 $\rho=\rho(x)$的物体。因为在这样的物体中，在 y-軸方向和 z-軸方向 ρ=常数，所以沿着这两个軸的方向的任何位移都不会使密度函数“散布”开来，因而我們可以不

管这样的位移。因此我們只需要考虑位移u_x。其次，很容易看出：一阶微商$\frac{\partial u_x}{\partial y}, \frac{\partial u_x}{\partial z}$根本不可能在自由能的展开式中出現。这是因为，如果把物体整个地繞y-軸或z-軸旋轉，那末这两个微商就发生变化，但是显然自由能却必須保持不变。因此在$F-\bar{F}$的展开式中，我們应当考虑位移的下列各二次項：

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \qquad \frac{\partial u_x}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \qquad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2$$

(由于在y, z-平面中完全对称的緣故，相对于y和z的微商必須以对称組合的形式出現)。把(125.1)式代入，这几項分別給出形式为

$$|u_{x\mathbf{f}}|^2 f_x^2, \qquad |u_{x\mathbf{f}}|^2(f_y^2+f_z^2)f_x, \qquad |u_{x\mathbf{f}}|^2(f_y^2+f_z^2)^2$$

的各項。虽然后两个式子比头一个式子所包含的波矢各分量的冪次更高，但是它們仍旧可能与头一个式子同数量級，因为关于f_x和f_y, f_z的相对大小預先是毫无所知的。

因此自由能的改变取

$$\Delta F_{\text{总}} = V\sum_{\mathbf{f}} |u_{x\mathbf{f}}|^2 \varphi_{\text{II}}(f_x, f_y^2+f_z^2) \qquad (125.3)$$

的形式，式中φ_{II}是f_x和$f_y^2+f_z^2$这两个变量的二次函数。現在代替(125.2)式我們有：

$$\overline{u_x^2} \sim kT\iiint \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{\text{II}}(f_x, f_y^2+f_z^2)}. \qquad (125.4)$$

但是很容易看出，这个积分在$\mathbf{f}\to 0$时是按对数規律发散的。

位移u_x的均方起伏的发散意味着：对应于$\rho(x)$的一定值的一点可以位移很大的距离；換句話說，密度$\rho(x)$将“散布”开来而遍及整个物体，因此任何一种函数$\rho=\rho(x)$（除了寻常的$\rho=$常数以外）都是不可能的。

对于$\rho=\rho(x, y)$的物体的情形，可以用类似的討論得到位移u_x, u_y的均方値的表达式如下：

$$\overline{u_x^2}, \overline{u_y^2} \sim kT \iiint \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{\text{I}}(f_x, f_y, f_z^2)}. \tag{125.5}$$

很容易看出，这个积分是收斂的，因而起伏是保持有限的。因此具有这种密度函数的物体原则上可以存在；但是实际上在自然界是否有这样的物体存在则还不知道。

§126. 相对于分子取向的对称

我們已經指出：ρ＝常数这一条件是物体各向同性的必要条件而非充分条件。这可以从下面的例子明显看出。我們設想：物体由非球形的分子构成，并且整个分子(它的质量中心)在空間的一切位置都是等几率的，但是分子的軸特别容易朝某一方向取向。显然，这样的物体是各向异性的，虽然对于构成分子的每一个原子来說 ρ＝常数。

我們現在所討論的对称性显然就是不同原子的位置之間的相关性。設当1号原子的位置給定时2号原子处于体积元 dV_2 內的几率为 $\rho_{12}dV_2$（在这种情况下常常指的是不同类型的原子）；ρ_{12} 是两个原子間的矢徑 $\mathbf{r}_{12}$ 的函数，这个函数的对称性决定物体(其 ρ＝常数)的对称。

密度函数 ρ 等于常数这一事实意味着：物体中粒子的相对位置的改变(在体积不变的条件下)并不引起物体的平衡状态有任何改变，亦即不引起它的热力学量有任何改变。这正是液体(和气体)所具备的特征。因此，应当把 ρ＝常数而函数 $\rho_{12}(\mathbf{r}_{12})$ 为各向异性的物体看成是所謂液态晶体——各向异性流体。

当矢量 $\mathbf{r}_{12}$ 的长度变化而方向保持不变时，各 ρ_{12} 函数自然不显示出周期性(虽然也可能振动)。換句話說，这些函数不具备平移对称，它們的对称群只能由各种旋轉和反映构成，也就是所謂点群[1]。

[1] 参看本教程第三卷“量子力学”，§90。

把液态晶体看成是具有各向异性相关性 ρ_{12} 的物体，我們就可以說：它們所可能具备的对称类型是按照点群来分类的。这些点群中所包含的对称轴的阶次可以是任意重的。例如，液态晶体具有完全轴对称($C_\infty, C_{\infty h}, C_{\infty v}, D_\infty, D_{\infty h}$ 各对称群①)的轴是可能的。通常假定：所有已知的液态晶体都属于这些类型，虽然应当注意：光学观测并不可能把完全轴对称的轴与轴次 $n>2$ 的轴区别开来。

最后应当提一下：对于通常的各向同性液体也存在着两种不同类型的对称。如果构成液体的物质沒有立体同分异构体，那末这种液体不仅相对于以任何角度繞任何軸的旋轉是完全对称的，而且相对于对任何平面的反映也是完全对称的；換句話說，它的对称群是圍繞一点的全部旋轉群再加上一个对称中心(K_h 群)。但是如果液体物质有两种立体同分异构体，并且液体包含这两种同分异构体的分子数目不相等，那末液体就沒有对称中心(因而也就不可能有对諸平面的反映对称)；它的对称群就只是圍繞一点的全部旋轉群(K 群)。

§127. 晶格的对称元素

当我們着手研究晶格的对称时，首先必須弄清楚这种对称是由哪些元素构成的。

构成晶格对称的基础的是它的空間周期性——也就是晶格相对于在一定方向作一定距离的平行位移(通常称为平移)的不变性②；关于晶格的平移对称我們将在下一节中詳細討論。

除了平移对称以外，晶格还可以具有相对于各种旋轉和反映

① 应当提醒一下：作为单个分子的对称群，在这些群中只有 $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 是可能的(参看本教程第三卷"量子力学"，§95)。

② 我們把晶格設想为无限的，而不考虑晶体表面边界的存在。

的对称；与此相应的各对称元素(对称軸、对称面、反映旋轉軸)也就是大小有限的对称物体所可能具有的对称元素①。

但是除此以外，晶格还可以具有一种特殊类型的对称元素，这种类型的对称元素是平行位移同旋轉或反映的組合。首先我們考虑平移同对称軸的組合。把一个对称軸同一个垂直于这个軸的平行位移組合起来，并不产生任何新类型的对称元素。很容易看出：旋轉一个角度随后在与軸垂直的方向平移，这与单单圍繞平行于原旋轉軸的另一根軸作同样角度的旋轉是等效的。但是把繞軸的旋轉同沿这同一軸的平行位移組合起来，却产生一种新类型的对称元素——螺旋軸。如果一个晶格在繞一根軸旋轉$\frac{2\pi}{n}$的角度并同时沿該軸平移一定距离d以后同它本身重合，那末这个軸就是晶格的一个n-重螺旋軸。

如果繞一n-重螺旋軸作n次旋轉并同时平移，結果我們就把晶格沿軸的方向移动一个等于nd的距离。因此，当一个晶格具有螺旋軸时，它一定也就在沿这个軸的方向具有周期性，其周期不大于nd。这意思就是：同n-重螺旋軸相联系的平移其距离只能是

$$d=\frac{p}{n}a \quad (p=1,2,\cdots,n-1),$$

式中a是晶格在螺旋軸的方向上的最小周期。例如，二重螺旋軸只可能是一种类型，其平移为半周期；三重螺旋軸則可以具有$\frac{1}{3}$和$\frac{2}{3}$周期的平移；余类推。

类似地，也可以把平移同对称面組合起来。对一个平面作反映再沿垂直于反映面的方向作平移，这并不产生新的对称元素，因为很容易看出，这样一个变换与单单对平行于原反映面的另一个

① 参看本教程第三卷“量子力学”，§88。

平面作反映是等效的。但是把反映同沿反映面中某一方向的平移組合起来，却产生一种新类型的对称元素——称为滑移面。也就是說，如果一个晶格在对一个平面反映、并同时沿該平面中一定方向平移一定距离 d 以后同它本身重合，那末这个平面就是晶格的一个滑移面。

对一个滑移面反映两次所产生的結果只是平移一个等于 $2d$ 的距离。因此晶格所具备的滑移面其平移的距离显然只能等于 $d=\frac{a}{2}$，式中 a 为晶格在該平移方向的最短周期的距离。

至于反映旋轉軸，則它們同平移的組合并不产生新类型的对称元素。这是因为，任何平移在这种情形下都可以分解成两部分：一部分垂直于旋轉軸，而另一部分平行于旋轉軸、亦即垂直于反映面。因此，反映旋轉变換同平移組合起來，总是与单单圍繞平行于原反映旋轉軸的另一軸作同样的变換等效的。

§128. 布喇菲格子

一个晶格具有无穷多个平移周期，它們可以用一群矢量 $\mathbf{a}$ 来代表，这些矢量的方向与各平移周期的方向相同而大小与各平移周期的长度相等。这些代表晶格平移周期的矢量称为格矢。一个晶格因为有无穷多个不同的平移周期，所以也就有无穷多个不同的这种格矢。但是并不是所有这些格矢都是相互独立的。在任何晶格中总是可以选擇出三个(因为空間是三維的)非共面的格矢作为基格矢。于是其它任何格矢都可以表示为三个格矢的几何和，这三个格矢的每一个都是一个基格矢的整数倍。如果用 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 来代表基格矢，那末任意一个格矢 $\mathbf{a}$ 就具有形式

$$\mathbf{a}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3, \tag{128.1}$$

式中 n_1, n_2, n_3 都是任意的正、負整数，包括 0 在内。

基格矢的选擇絕不是只有一种唯一的方式。相反地，可以以无穷多种方式来选擇基格矢。設 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为基格矢；我們可以按照变换公式

$$\mathbf{a}_i' = \sum_k \alpha_{ik}\mathbf{a}_k \quad (i, k=1,2,3), \tag{128.2}$$

引入另一組格矢 $\mathbf{a}_1', \mathbf{a}_2', \mathbf{a}_3'$ 来代替，式中 α_{ik} 皆为整数。如果这些新的格矢 $\mathbf{a}_i'$ 也是基格矢，那末所有的格矢，特别是原来那一組基格矢 $\mathbf{a}_i$，也一定可以用 $\mathbf{a}_i'$ 来表示为具有整系数的綫性函数的形式。于是其它每个格矢也可以用 $\mathbf{a}_i'$ 来表示。換句話說，如果我們由(128.2)式把 $\mathbf{a}_i$ 用 $\mathbf{a}_i'$ 来表示，那末我們一定也得到形式为

$$\mathbf{a}_i = \sum_k \beta_{ik}\mathbf{a}_k'$$

的变换公式，而 β_{ik} 仍旧是整数。而大家知道，行列式 $|\beta_{ik}|$ 等于行列式 $|\alpha_{ik}|$ 的倒数。因为两者都必須是整数，因此由此得出結論：$\mathbf{a}_i'$ 为基格矢的必要和充分条件是

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \tag{128.3}$$

現在我們选擇某一格点并从它引出三个基格矢。由这三个基格矢所构成的平行六面体称为晶格的元胞(或晶胞)。于是整个晶格可以表示为許多这样的平行六面体規則地堆集起来的集合。显然，所有的元胞具有完全相同的性質；它們具有完全相同的形状和体积，并且每一个元胞所包含的每一种原子的数目和位置也都是完全相同的。

显然，在所有各元胞的所有各頂点上的原子都是完全相同的。換句話說，所有这些頂点都是等效的格点，并且每一点都可以用平移一个格矢的办法同其它任何格点重合。所有这些等效格点可以这样通过平移变换的办法来相互取代，它們的集合就构成晶体的所謂布喇菲格子。显然，布喇菲格子并不包括晶格中所有的格点。一般来讲，甚至于它也并不包括所有的等效格点，因为在晶格中还

可能存在着这样的等效格点：这些等效格点只有在包含旋轉或反映的变换下才能相互取代。

选定晶格中的任一格点并作出所有可能的平移，就可以构成布喇菲格子。选擇不包括在头一个布喇菲格子中的另一格点作为原点，我們就得到一个相对于头一个布喇菲格子位移了的布喇菲格子。因此显然，一个晶格一般来讲是几个相互套在一起的布喇菲格子；每一个布喇菲格子对应于一种类型一定、位形一定的原子，并且所有这些布喇菲格子被看成是点的集合时(亦即从純粹几何的观点来考虑时)是完全恒等的。

現在我們回到元胞的問題上来。由于基格矢的选擇可以是任意的，所以元胞的选擇也不是唯一的。元胞可以由任何一組基格矢来构成。这样所得到的元胞当然具有不同的形状，但是所有这些不同形状元胞的体积則都是相同的。这一点由下面的討論最容易看出。由上面可以看出：在給定的晶体中所能构成的每一个布喇菲格子都各有一个格点包含在每一个元胞内。因此在給定体积内的元胞数目总是等于該体积内任何一种类型一定、位形一定的原子数目，亦即与怎样选擇元胞无关。因为每个元胞的体积等于总体积除以元胞数目，所以每个元胞的体积也就与怎样选擇元胞无关。

§ 129. 晶系

我們現在来研究所有可能的布喇菲格子的对称类型。

我們先来证明一个有关于晶格的旋轉对称性的普遍定理。我們来看一下哪些对称軸是晶格所可能具备的。設 A(图 55)是布喇菲格子的一个格点，有一根对称軸通过它(与图的平面垂直)。如

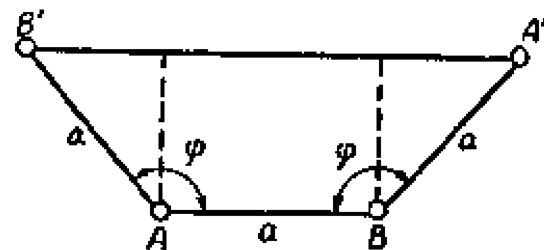


图 55

果B是另一格点，与A相距一个格矢，那末也一定有另一根完全相同的对称轴通过B。現在我們圍繞通过A点的軸作一旋轉，旋轉角度 $\varphi=\frac{2\pi}{n}$ (n是軸次)。于是B点同通过它的軸一起被轉移到B'的位置。类似地，繞B作一旋轉把A轉移到A'。根据构成A'和B'这两点的条件，它們也屬于同一个布喇菲格子，因此可以通过平移变换来相互取代。因此距离$A'B'$也一定是晶格的一个平移周期(格矢)。如果a是在該方向的最短周期，那末距离$A'B'$必然等于ap，其中p是整数。由图55，我們看到，这样就得出方程式

$$a+2a\sin\left(\varphi-\frac{\pi}{2}\right)=a-2a\cos\varphi=ap,$$

即

$$\cos\varphi=\frac{1-p}{2}.$$

因为$|\cos\varphi|\leqslant 1$，所以p可以等于3, 2, 1, 0或-1。由这些值所得出的 $\varphi=\frac{2\pi}{n}$其$n=2, 3, 4, 6$或1。因此，一个晶格只可能具有2重、3重、4重和6重的旋轉对称軸。

現在我們来討論布喇菲格子相对于旋轉和反映的对称类型。这些对称类型称为晶系。每一个晶系是一組对称軸和对称面的确定的集合，也就是一个通常所謂的点群[①]。

很容易看出：布喇菲格子的每一个格点都是它的对称中心。这是因为，如果給定任一格点作为原点，那末布喇菲格子中其它每一个原子都总是有另一个与它对应的原子：这个对应的原子和原来的原子同作为原点的給定格点共綫，并且这两个原子与原点的距离相等。如果对称中心是布喇菲格子除平移以外唯一的对称元素，那末这种情形就是所謂

① 关于点群的詳細討論可参看本教程第三卷"量子力学"，§90。

1. 三斜晶系。这种晶系是所有晶系中对称性最低的一种，对应于点群 C_i。三斜布喇菲格子由棱长、棱角都是任意的平行六面体构成，格点位于平行六面体的顶点；这样的一个平行六面体表示在图 56 中。

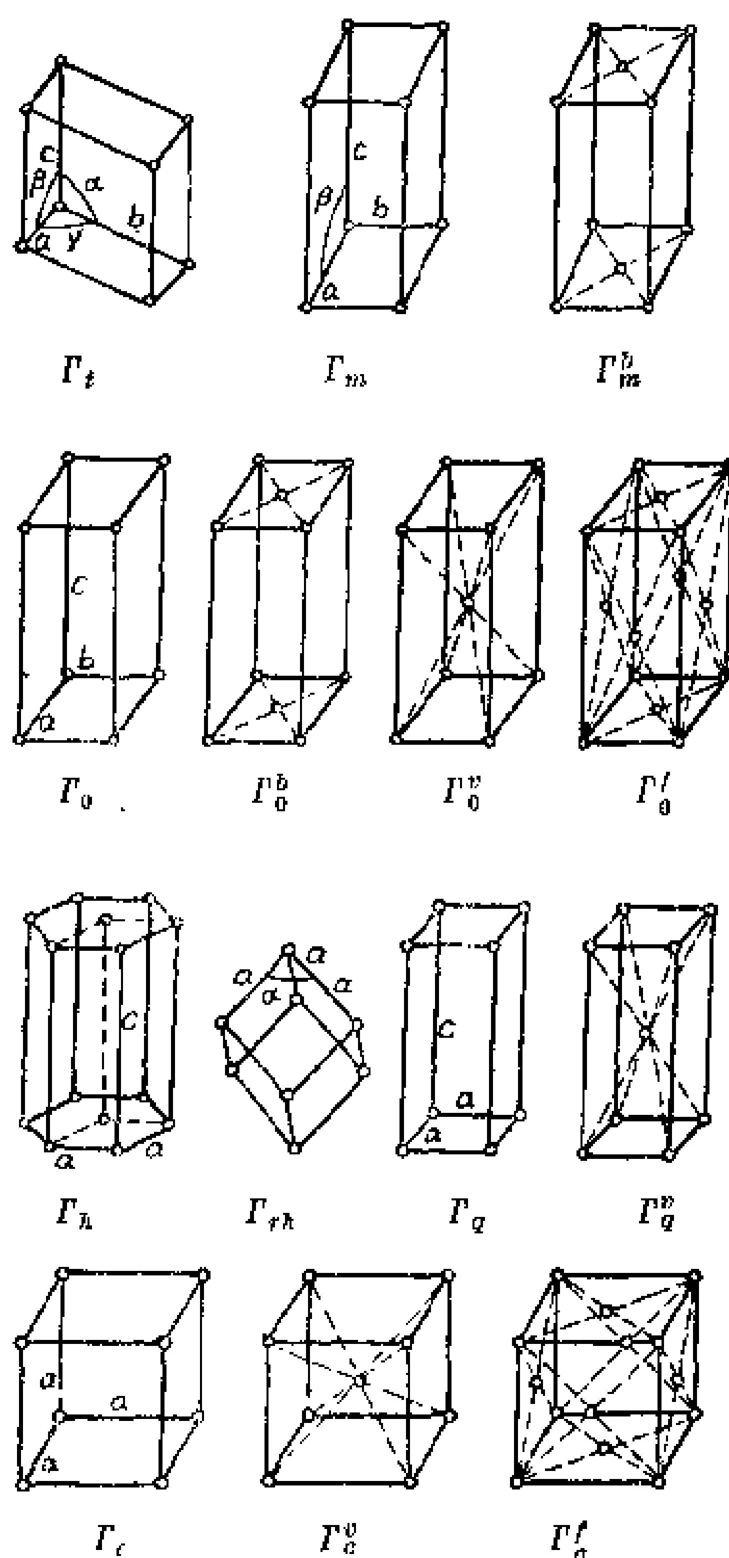


图 56

布喇菲格子通常专門用一种符号來表示；三斜晶系格子的符号为 Γ_t。

2. 单斜晶系是对称性次低的晶系。它的对称元素是一个二重軸和一个与它垂直的对称面，也就是說这个晶系是点群 C_{2h}。这种对称是具有任意底面的正平行六面体的对称。这种晶系的布喇菲格子可以有两种方式。第一种情形称为簡单单斜布喇菲格子(Γ_m)，在这种情形中格点位于具有任意底面的正平行六面体的頂点。第二种情形是底心单斜布喇菲格子(Γ_m^b)，在这种情形中格点不仅位于平行六面体的頂点，而且还位于平行六面体的两个对立矩形面的中心。

3. 正交晶系对应于点群 D_{2h}。这种对称是具有任意棱长的矩形六面体的对称。属于正交晶系的有四种布喇菲格子：在簡单正交格子 (Γ_0) 的情形中，格点位于棱长任意的矩形六面体的頂点。在底心格子(Γ_0^b)的情形中，格点还位于矩形六面体的一对对立面的中心。在体心格子(Γ_0^v)的情形中，格点位于矩形六面体的頂点和体心。在面心格子(Γ_0^f)的情形中，格点除位于矩形六面体的頂点以外还位于所有的面心。

4. 四方晶系是点群 D_{4h}；这种对称是具有正方底面的直角柱体的对称。这种晶系的布喇菲格子可以有两种方式；即簡单的和体心的四方布喇菲格子(各以 Γ_q 和 Γ_q^v 来代表)，前者的格点位于具有正方底面的直角柱体的頂点，后者的格点则除頂点外还位于体心。

5. 三方晶系对应于点群 D_{3d}；这种对称是菱面体所具有的对称(菱面体就是把一个立方体沿着它的一根空間对角綫拉长或压縮所形成的斜方六面体形状)。对于这种晶系只有一种唯一可能的布喇菲格子(Γ_{rh})，其格点位于菱面体的頂点。

6. 六方晶系对应于点群 D_{6h}；这种对称是正六角柱体的对称。

这种晶系的布喇菲格子(Γ_h)只能以一种方式实現——即它的格点位于正六角柱体的頂点和六角形面的中心。值得注意的是：六方布喇菲格子和三方布喇菲格子之間有下述的区别。在这两种情形中，格点都是位于与6-重(或3-重)对称軸垂直的諸平面中，而构成等边三角形的网。但是对于六方格子的情形，在(沿着C_6軸方向的)相继各层这种平面中，每一层格点都正好位于前一层格点的上面(在图 57 中所表示的是这些平面的投影)。至于三方格子的情形，则每一层格点都是位于前一层格点所构成的諸三角形的中心的上面(图 57 中的小圈和小叉)。

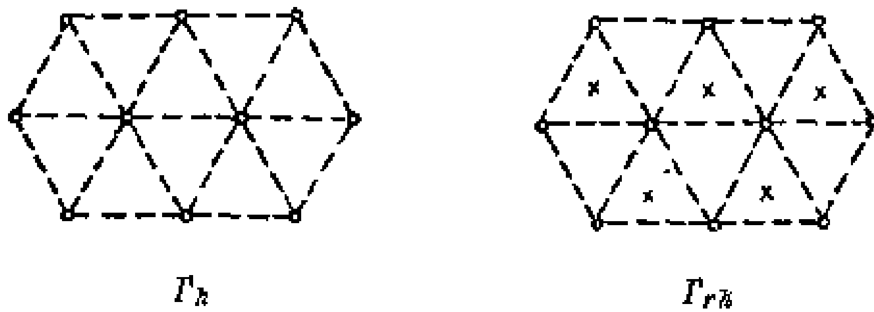


图 57

7. 立方晶系对应于点群 $\boldsymbol{O}_h$；这种对称是立方体所具有的对称。属于这种晶系的有三种布喇菲格子：簡单立方(Γ_c)、体心立方(Γ_c^v)和面心立方(Γ_c^f)。

在三斜、单斜、正交、四方、立方这些晶系所組成的序列中，每一晶系都比在它前面的所有晶系具有更高的对称。换句話說，后面的每一个晶系包含前一个晶系的所有对称元素。在这种意义下，三方晶系所具备的对称高于单斜晶系的对称，而同时低于立方晶系和六方晶系的对称——这两种晶系都包含三方晶系的对称元素。最对称的晶系也就是立方和六方这两种晶系。

值得注意的还有下述情况。乍看起来，除了上面所列举的 14 种布喇菲格子以外，似乎还可能有其它类型的布喇菲格子存在。例如对于簡单四方格子的情形，如果我們把每个正方柱体的上、下

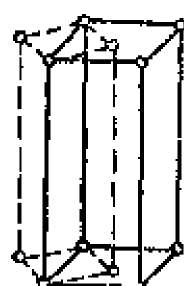


图　58

底的中心也各加上一个格点，那末这个格子仍旧具备四方对称。但是很容易看出：我們并沒有得到新的布喇菲格子。因为如果我們用图 58 上所示的办法(虛綫)，把这个格子的格点联接起来，那末我們就看到新的格子仍旧是一个簡单四方格子。很容易证实：对于所有其它类似的情形也发生同样的情况。

图 56 中所表示的各布喇菲格子的平行六面体，已經把它們所屬晶系的对称元素包括无遺。但是必須注意：除了几种簡单布喇菲格子的情形以外，这些平行六面体并不是元胞；构成这些平行六面体的格矢不是基格矢。在面心布喇菲格子的情形中，可以选取从平行六面体的任一頂点到面心的矢量作为基格矢；在体心的情形中，可以选取从平行六面体的頂点到体心的矢量作为基格矢；諸如此类。图 59 表示立方格子 Γ_c^f 和 Γ_c^v 的元胞；这两种元胞都是菱面体，它們本身并不包括立方晶系的全部对称元素。

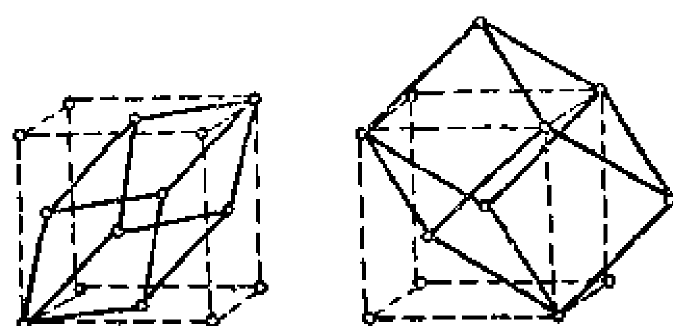


图　59

要完全确定一个三斜布喇菲格子，必須規定六个量：它的平行六面体的棱长和棱角。在单斜晶系的情形中，四个量就够了，因为有两个棱角总是直角；余可类推。用类似的方式很容易证明：确定各种晶系的布喇菲格子所必需的量(平行六面体的棱长和棱角)的数目如下：

三斜…6	四方…2	立方…1
单斜…4	三方…2	
正交…3	六方…2	

§130. 晶类

对于所有可以称为宏观現象的那些現象来說，晶体的行为就像連續的均匀物质一样。晶体的宏观性质只依賴于晶体中的方向。例如，光綫通过晶体的特性只依賴于光綫的方向；晶体的热膨脹在不同方向一般来讲是不同的；晶体在各种外力影响下的彈性形变也是依賴于方向的；諸如此类。

另一方面，晶体的对称使得晶体中有一些不同的方向是等效的。晶体的所有各种宏观性质，沿着这些等效方向是完全一样的。因此，我們可以說：晶体的宏观性质是由晶体中的方向的对称来决定的。例如，如果晶体具有对称中心，那末晶体中的任何方向都和它的相反方向等效。

晶格的平移对称并不能使任何方向成为等效，因为平行位移根本不能改变方向。由于这个緣故，对于方向对称来說，螺旋軸和簡单对称軸之間、滑移面和簡单对称面之間，是沒有什么区别的。

因此，晶体的方向对称，因而以及它的宏观性质，是由它的一整套对称軸和对称面的集合来决定的，而螺旋軸和滑移面这时应看成是簡单的对称軸和面。这样的对称元素集称为晶类。

我們已經知道，一个实际晶体可以看成是几个同一类型的布喇菲格子相互套在一起。由于布喇菲格子的这种叠加，实际晶体的对称一般来讲是和它的布喇菲格子的对称不同的。

特别是，一个給定晶体的晶类的对称元素集，一般来讲是和它的晶系的对称元素集不同的。显然，把新的格点加到一个布喇菲格子上去，只可能使得它的某些对称軸和对称面消失掉，而不可能引

起新的对称元素的出現。因此，晶类所包含的对称元素数目，少于(或最多等于)与它相应的晶系的对称元素数目，也就是說，少于(或最多等于)該晶体的布喇菲格子的对称軸和对称面的总数。

由上面所讲的可以得出寻求屬于同一給定晶系的所有晶类的方法。要做到这一点，必須求出由晶系的全部或某些对称元素所构成的全部点群。但是同时也可能有某个这样得到的点群中，所包含的对称元素并不只屬于一个晶系，而是同时屬于几个晶系。例如，我們在前一节中已經看到：所有的布喇菲格子都具有对称中心(倒反中心)。因此所有的晶系都包含点群 C_i。虽然如此，但是从物理观点来看，是可以用一种統一的方式把不同晶类分別归到各晶系中去的。这就是，如果一个晶类同时屬于几个晶系，那末在所有这些晶系之中，必須把它归入对称程度最低的一个晶系。例如，必須把晶系 C_i 归入三斜晶系，因为三斜晶系除了倒反中心以外不包含任何其它对称元素。用这种方法把晶类按晶系分类，就絕不会把一个具有某种布喇菲格子的晶体，归入到一个由对称程度較低晶系的布喇菲格子就足以形成的晶类中去(只有一种例外，詳下)。

为什么需要滿足这个条件，从物理观点来看是很明显的。这是因为，想要使晶体中屬于其布喇菲格子的原子按照一种比晶体对称所要求的更高对称方式重新配置，在物理上是极不可能的。何况这样的位形即使一旦得以实現，那末那怕是任何很微弱的外来影响(譬如說加热)也足以把它破坏，因为这种位形同晶体的对称沒有任何必然的联系。举例来說，如果一个晶体屬于一个由四方晶系就足以形成的晶类，假如它一旦具备立方的布喇菲格子，那末即使不很大的影响，也足以使得立方元胞的一条棱伸長或縮短，而使它变成具有正方底的直角柱体的元胞。

从这个例子可以看出，起着重要作用的是这样一个事实：对称

程度最高的晶系的布喇菲格子，哪怕是通过不論多么微小的形变，都可以变成对称程度最低的晶系的布喇菲格子。但是也有一种例外情形，在这种情形下，上述变换是不可能的。这就是，用任何无限小的形变都不能使六方布喇菲格子变成对称程度較低的三方晶系的布喇菲格子。这一点可以由图 57 看出：要把六方格子变成三方格子，必需把每隔一层的各层中的格点位移一个非无限小的距离——从各三角形的頂点移到中心。这就使得三方晶系的全部晶类既可以由六方的布喇菲格子来形成，也可以由三方的布喇菲格子来形成①。

因此，要找出所有的晶类，必須从寻找对称程度最低的晶系——三斜晶系——的点群开始，然后依次过渡到对称程度較高的晶系，而同时把已經归入較低各晶系的那些点群(即晶类)去掉。結果发現：总共只有 32 个晶类存在；我們把这些晶类按照晶系分类列表如下：

晶系	晶类
三斜	C_1, C_i
单斜	C_s, C_2, C_{2h}
正交	C_{2v}, D_2, D_{2h}
四方	$S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}$
三方	$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$
六方	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}$
立方	T, T_h, T_d, O, O_h

在上述的每一列晶类中，最后一个是最对称的一个，因而包含該晶系的全部对称元素。如果晶类的对称同它所在晶系的对称重合，就称这种晶类为全对称晶类。如果晶类所具备的各种对称变

① 通常把具有六方布喇菲格子而屬于各三方晶类的晶体归入三方晶系。

换(旋轉和反映，并包括全等变换在內)的数目是全对称晶类的对称变换的半数或四分之一，那末就分别称它們为半对称晶类或四分之一对称晶类。例如，在立方晶系中，O_h 是全对称晶类，O, T_h, T_d 是半对称晶类，而 T 是四分之一对称晶类。

§131. 空間群

在研究了布喇菲格子的对称和晶体的方向对称以后，我們就可以来考慮晶格的全部眞正的对称。这种对称可以称为微观对称，以区别于在上节中所討論的晶体的宏观对称。晶体由微观对称来决定的性質，是那些依賴于原子在晶格中的位置的性質(例如，晶体对倫琴射綫的散射就是这样的性質)。

晶格的这些(眞正的)对称元素的集合称为它的空間群。晶格总是具有确定的平移对称，除此以外，它还可能具有簡单对称軸和螺旋对称軸、反映旋轉軸和对称面——簡单对称面和滑移反映面。至于晶格的平移对称，則是完全由它的布喇菲格子所决定的，因为正是根据布喇菲格子本身的定义，晶格除了它的布喇菲格子的周期性以外，不可能再具备任何其它的平移周期性。因此，要确定晶体的空間群，除了指出布喇菲格子以外，只要列举出与旋轉和反映有关的对称元素就行了。当然，同时还必須指出这些对称面和对称軸彼此間的相对位置。其次，必須注意到，晶格的平移对称意味着：它所具备的任何对称軸(或面)都将重复无穷多次，这些重复的軸(或面)相互平行，它們的位置彼此間由等于格矢的平行位移間隔开来。最后，除了这些彼此間被格矢間隔开来的对称軸(或面)以外，由于平移对称和对称軸(或面)的同时存在，导致許多新軸(或面)的出現，这些新軸(或面)无論通过等于任何格矢的平移变换都不能同原来的軸(或面)重合。例如，对称面的存在不仅导致許多彼此間由格矢間隔开来的、同它平行的对称面的出現，而且还

导致許多平分这些格矢的对称面的出現。很容易看出：这是因为，对某一平面的反映、然后再在垂直于該平面的方向位移任何距离 d，就相当于对一与原来平面平行而与它相距 $\frac{d}{2}$ 的平面直接反映。

所有可能的空間群都按晶类来分类。这就是說，如果我們对空間群中的簡单軸和螺旋軸、簡单面和滑移面不予区别，那末每个空間群就屬于这样的晶类，这晶类的对称軸和对称面的集合和該空間群的对称元素集是一样的。总共可能有 230 个不同的空間群存在。它們是首先由費多罗夫（Федоров, 1895）发現的。空間群按晶类的分类如下：

晶　类	空間群数　目	晶　类	空間群数　目	晶　类	空間群数　目	晶　类	空間群数　目
C_1	1	S_4	2	S_6	2	C_{6v}	4
C_i	1	C_4	6	C_{3v}	6	D_6	6
C_s	4	C_{4h}	6	D_3	7	D_{6h}	4
C_2	3	D_{2d}	12	D_{3d}	6	T	5
C_{2h}	6	C_{4v}	12	C_{3h}	1	T_h	7
C_{2v}	22	D_4	10	C_6	6	T_d	6
D_2	9	D_{4h}	20	C_{6h}	2	O	8
D_{2h}	28	C_3	4	D_{3h}	4	O_h	10

我們不准备在这里列出全部空間群的对称元素，那是非常繁重的。它可以在专門的晶体学参考书中找到[①]。

我們在这里只指出这样一种情况。在所有的空間群中間有这样一些空間群：它們的相互区别只在于繞它們的螺旋軸的旋轉方向相反。这样的空間群总共有 11 对。

① 可以在 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I, Symmetry Groups(1952)一书中找到关于空間群的詳尽描述以及等同点系的表示法。

§132. 倒格子

所有表征晶格性质的物理量，都具有与晶格本身同样的周期性。这样一些量的例子是：由构成晶格的原子在晶格中所产生的电磁場、由这些原子的电子所产生的电荷密度、原子在晶格中处于任何一点的几率、等等。

設 U 是这些量中的某一个。U 是晶体中一点的坐标 x, y, z 的函数，以后我們将把它写成矢徑 $\mathbf{r}$ 的函数。函数 $U(\mathbf{r})$ 必須具有与晶格本身的周期相同的周期性。这意思就是：必須成立

$$U(\mathbf{r}+n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3)=U(\mathbf{r}), \tag{132.1}$$

式中 n_1, n_2, n_3 为任意整数，$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为基格矢。

我們把周期函数 $U(\mathbf{r})$ 展开为傅里叶三重級数：

$$U(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{b}}U_{\mathbf{b}}e^{2\pi i\mathbf{b}\mathbf{r}}, \tag{132.2}$$

式中求和是遍及矢量 $\mathbf{b}$ 的一切可能值来进行的。表示为級数形式 (132.2) 的函数 $U(\mathbf{r})$ 必須满足周期性条件 (132.1)，$\mathbf{b}$ 的这些可能值就是由这一要求来决定的。这个要求意味着：当 $\mathbf{r}$ 换成 $\mathbf{r}+\mathbf{a}$ 时（$\mathbf{a}$ 为任意格矢），所有的指数因子都必需保持不变。为此，必須使得标量积 $\mathbf{ab}$ 永远是整数。依次选擇基格矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 作为 $\mathbf{a}$，因此我們就必須有

$$\mathbf{a}_1\mathbf{b}=p_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{b}=p_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{b}=p_3,$$

式中 p_1, p_2, p_3 是正或負整数（包括 0）。这三个方程式的解具有形式

$$\mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3, \tag{132.3}$$

式中 $\mathbf{b}_i$ 各矢量通过 $\mathbf{a}_i$ 各矢量来决定：

$$\mathbf{b}_1=\frac{1}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2=\frac{1}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3=\frac{1}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2],$$

$$v=\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]. \tag{132.4}$$

这样我們就确定了矢量 **b** 的所有可能值。(132.2) 中的求和也就是遍及 p_1, p_2, p_3 的一切整数値来进行的。

大家知道，在几何上，乘积 $v=\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$就是由矢量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 所构成的平行六面体的体积，亦即元胞的体积；而乘积$[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]$等代表这个元胞的三个界面的面积。因此，矢量 $\mathbf{b}_i$ 具有长度倒数的量綱，而在数量上来讲，等于由矢量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 所构成的平行六面体的高度的倒数。

由(132.4)可以看出：$\mathbf{b}_i$ 和 $\mathbf{a}_i$ 满足关系式

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k=\begin{cases}0, & 若\ i\neq k,\\ 1, & 若\ i=k.\end{cases} \tag{132.5}$$

这意味着：矢量 $\mathbf{b}_1$ 垂直于 $\mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$，对于 $\mathbf{b}_2$ 和 $\mathbf{b}_3$ 来讲，情况类似。

在确定了矢量 $\mathbf{b}_i$ 以后，我們就可以用 $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ 作为基格矢来形式地构成一个格子。这样构成的格子称为倒格子；矢量 $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ 称为倒格基矢。

显然，三斜布喇菲格子的倒格子的元胞也是一个任意的平行六面体。类似地，其它晶系的簡单布喇菲格子其倒格子也是同一晶系的簡单格子；例如，簡单立方布喇菲格子的倒格子也具有簡单立方元胞。借助于簡单的构图，进一步也很容易证实：面心布喇菲格子(正交、四方、立方)的倒格子就是同一晶系的体心格子。相反地，体心布喇菲格子的倒格子具有面心的元胞。最后，在底心格子的情形中，倒格子也具有底心的元胞。

我們現在来計算倒格子的元胞“体积”。它等于

$$v'=\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3].$$

把(132.4)式代入上式，我們求出：

$$v'=\frac{1}{v^3}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3][\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1][\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]=\frac{1}{v^3}([\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]\mathbf{a}_1)([\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]\mathbf{a}_2),$$

即

$$v' = \frac{1}{v}. \tag{132.6}$$

因此，倒格子元胞体积等于正格子元胞体积的倒数。

大家知道，形式为

$$\mathbf{br} = 常数$$

(式中 $\mathbf{b}$ 为常数矢量)的方程式，所描写的是一个垂直于矢量$\mathbf{b}$的平面，它与原点的距离为$\frac{常数}{b}$，其中 b 是该倒格 $\mathbf{b}$ 的"长度"。我們选擇布喇菲格子的一个格点作为原点，并設 $\mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3$ 是倒格子的某一格矢 (p_1, p_2, p_3 为整数)。把 $\mathbf{r}$ 也写成 $\mathbf{r}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$ 的形式，我們就得到一个形式为

$$\mathbf{br} = n_1p_1+n_2p_2+n_3p_3 \equiv m \tag{132.7}$$

的平面方程式。式中 m 是一給定常数。如果这个方程式所代表的是一个被无限多个布喇菲格点所充滿的平面（通常把这样的平面叫做晶面），那末它就必須为整数集 n_1, n_2, n_3 所滿足。要做到这一点，显然常数 m 也必須是整数。在給定 p_1，p_2，p_3 亦即給定 $\mathbf{b}$ 的条件下，当常数 m 取遍整个一系列不同整数值时，方程式(132.7)也就确定出无限多个全部相互平行的晶面来。

整数 p_1, p_2, p_3 总是可以取成互质数，即除 1 以外沒有公約数。假如有这样的公約数存在，那末可以用它去除方程式的两边，而仍旧得到同样形式的方程式。数目 p_1, p_2, p_3 称为这一族晶面的密勒指数，而表示为(p_1, p_2, p_3)。

坐标軸是沿着基格矢 $\mathbf{a}_1$，$\mathbf{a}_2$，$\mathbf{a}_3$ 取来的，晶面 (132.7) 与坐标軸相交于$\frac{ma_1}{p_1}$，$\frac{ma_2}{p_2}$，$\frac{ma_3}{p_3}$这三点。晶面在坐标軸上的截距(各以 a_1, a_2, a_3 为单位来量度的)长度之比是$\frac{1}{p_1}:\frac{1}{p_2}:\frac{1}{p_3}$，即这些长

度之比反比于密勒指数。例如，与坐标面平行的晶面(即在坐标轴上的截距之比各为 $1:\infty:\infty$, $\infty:1:\infty$, $\infty:\infty:1$ 的晶面）的密勒指数为(100), (010), (001)——三个坐标面的指数也是如此。与基格矢所构成的平行六面体的对角面平行的晶面具有指数(111)。余类推。

很容易确定同一族晶面中相邻两晶面間的距离。晶面(132.7)到原点的距离是$\frac{m}{b}$。其次的一个晶面到原点的距离是$\frac{(m+1)}{b}$。因此这两个晶面間的距离 d 是$\frac{(m+1)}{b}-\frac{m}{b}$，即

$$d=\frac{1}{b}. \qquad (132.8)$$

即相邻晶面間的距离等于倒格矢 $\mathbf{b}$ 的长度的倒数。

§133. 宏观物体的其它对称类型

所有的原子在每一点 x, y, z 所产生的电子平均密度，可以拿来作为表征晶格中原子位形的“密度函数” $\rho(x, y, z)$ (§125)(因此 $e\rho$ 是电子电荷的平均密度)。但是运动的电子不仅能够产生平均电荷密度，而且还能产生平均电流密度 $\mathbf{j}(x, y, z)$。在这种情形中，晶体的对称不只是决定于函数 $\rho(x, y, z)$ 的对称，而且还决定于矢量函数 $\mathbf{j}(x, y, z)$ 的对称。

由于运动方程相对于时間反号是不变的，因此如果在任何热力学平衡状态的方程式中形式地用 $-t$ 去代替 t，那末由此所导致的状态必然也是一个可能的平衡状态。于是存在着两种可能性：由于 t 和 $-t$ 对换而相互得到的两个状态或者是重合，或者是不重合。

把 t 换成 $-t$，并不改变电流 $\mathbf{j}$ 的大小，但是却使它們反号。

如果由于这种变换的結果，物体的状态保持不变，那末这就意味着 $\mathbf{j}=-\mathbf{j}$，即 $\mathbf{j}=0$。因此有充分理由預言存在着这样的物体：它們的电流函数 $\mathbf{j}$ 精确地等于 0。对于这样的物体，在任何一点的平均磁矩(因为它依賴于电流分布)也精确地变成 0。事实上，絕大多数物体(逆磁体和順磁体)都屬于这个范疇。

現在我們来討論另一类晶体，对于这一类晶体，用 $-t$ 去代替 t 将改变它們的状态，因而 $\mathbf{j}\neq 0$。

在物体的平衡状态，不能有任何总电流存在，这就是說，遍及一个元胞体积的积分 $\int \mathbf{j}dV$ 必須总是等于 0。否則这个电流就会产生一个宏观的磁場，因而晶体(每单位体积)所具有的磁能就会随着物体尺寸的增加而迅速增长——这在能量上是非常不利的。

但是电流 $\mathbf{j}$ 却可能产生一个不等于 0 的宏观磁矩，即积分 $\int [\mathbf{rj}]dV$ (仍旧是积遍一个元胞体积)可以不等于 0。与此相应，$\mathbf{j}\neq 0$ 的物体可以分成两类：宏观磁矩不等于 0 的物体，和不存在这种磁矩的物体。第一类是铁磁体，第二类是反铁磁体①。这两类物体都可以說具有"磁結构"，以区别于 $\mathbf{j}=0$ 的物体，后者是不具备磁結构的。

电流分布 $\mathbf{j}$ 的对称可以形象地考虑为晶体中各个原子的磁矩的位形和取向的对称。如果 $\mathbf{j}=0$，那末这就意味着：所有这些磁矩的取向是以完全无序的方式随时間变化的，因此它們的平均值表

---

① 关于反铁磁相之不同于順磁相的观念，以及它們两者之間相变点的必然存在，是首先由朗道(1933)*提出来的。比这更早的是由涅耳(1932)** 提出的关于磁次格子的观念。

* 譯者注：L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.*, 4, 675(1933)

** 譯者注：L. Néel, *Ann. de Physique*, 17, 64(1932)。

现为 0。在铁磁体中，磁矩朝某一方向的取向占优势，因此在每个元胞中产生不等于 0 的总磁矩。最后，在反铁磁体中，原子磁矩的平均值也不等于0，即是规則取向的，但其取向的具体方式是使得它們在每个元胞的范圍內就相互补偿掉，因而不表現出宏观磁矩。

現在的問題是：电流分布 $\mathbf{j}(x, y, z)$ 有哪些可能的对称类型(群)。首先，这种对称也是由通常的对称元素——旋轉、反映和平移——組合起来的，与此相应，在 $\mathbf{j}$ 的可能对称群中必然有通常的 230 个空間群。但是这还远沒有把合乎条件的对称群全部列出。

前面已經指出：$t\to-t$ 的变换使得矢量 $\mathbf{j}$ 反号。由此联想到一个問題：电流分布相对于所有电流的反向这一变换来讲，是否是对称的；我們用 R 来表示这个新的对称元素。如果电流分布本身容許这个对称操作(即本身具有这个对称元素)，那末这就意味着：$\mathbf{j}=-\mathbf{j}$，即 $\mathbf{j}=0$，电流根本不存在。但是，变换 R 可以同其它对称元素——旋轉、反映和平移——組合起来，成为各种不同类型的对称变换；不等于 0 的 $\mathbf{j}(x, y, z)$ 相对于这些組合的对称变换来讲是对称的。因此，要确定出电流分布的全部可能对称类型，問題就在于怎样去构成全部可能的群：除了通常的空間群中所具有的变换以外，还必須包括由这些通常类型的变换同变换 R 組合而成的各种变换。用这种方法得到的"磁空間群"的数目是 1651①。

如果电流分布的对称已經給定，那末在这个給定晶体中粒子位形的对称(函数 ρ 的对称)也就因此被确定；实际上，在 $\mathbf{j}$ 的对称群中，把变换 R 形式地看成是全等变换(当 R 作用到函数 ρ 上时正是这样的)，我們就得到确定函数 ρ 的对称的空間群。

① 这些群是由貝洛夫、涅隆諾娃、斯米尔諾娃推导出来的(Н. V. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова, *Труд. Инстит. Кристаллогр.*, **II**, 33(1955)。

但是，如果我們的兴趣只在于物体的宏观性质，那末并不需要知道函数 $\mathbf{j}(x, y, z)$ 的全部对称群，因为宏观性质只依賴于晶体中的方向。与此相应的对称群可称为“磁对称类”，它們与磁空間群的关系，就像通常晶类与通常空間群的关系那样。它們是点对称群，构成这些群的对称元素是：旋轉、反映以及这两类元素同元素 R 的組合。

首先，它們包括32个加上元素 R 的通常晶类和32个不包含 R 的同样晶类。特别是头32个，就是一切不具备磁結构的物体的宏观对称群。但是它們也可能在具有磁結构的物体中出現。如果这样一个物体的磁空間群不是包含 R 这个元素本身，而是包含 R 同平移的組合，那末就发生上述情况。

此外，还有58个晶类中，只出现元素 R 同旋轉和反映的組合[①]。如果在每一个这种晶类中，把操作 R 换成全等操作，那末这个晶类就变成通常的晶类。

知道了磁晶类，就可以确定一个物体所有的宏观磁性。其中最重要的就是宏观磁矩是否存在的問題。宏观磁矩是一个矢量，它在旋轉和反映操作下的行为就像一个軸矢(两个极矢的矢积)一样，并且在 R 的变换下反号。如果晶体中至少存在着一个方向，在該方向有一矢量具有上述性质，并且在該晶体的磁晶类的所有变換下都保持不变，那末这个晶体就具有一宏观磁矩。

最后，我們还要提到物体的另一种性质，这种性质与上面所讲的无关，但是具有与对称性共同的特性：它也是定性的性质，也就

---

① 这些群与舒布尼科夫(Шубников)* 所推导出来的双色面多面体的对称群是同构的。把它們作为磁对称群直接推导出来的是陶格尔和蔡契夫(Б. Таугер и В. Цайчев, *ЖЭТФ*, 30, 564(1956))。

* 譯者注：А. В. Шубников, *Атлас Кристаллографических Групп Симметрии*(АН СССР, 1946)。

是說，它只可能立刻出現或消失，而不可能逐漸出現或消失。

我們所指的是物体中原子在坐标表象中的密度矩陣的某些性質。密度矩陣 $\rho(\mathbf{r}',\mathbf{r})$ 由积分

$$\rho(\mathbf{r}',\mathbf{r})=\int\Psi^*(\mathbf{r}',q)\Psi(\mathbf{r},q)dq$$

来定义，式中 $\Psi(\mathbf{r},q)$ 是物体的波函数，$\mathbf{r}$ 代表一个粒子的矢徑，而 q 代表其它所有粒子坐标的集合；积分就是对其它所有粒子的坐标来进行的①。对于各向同性的物体（液体）来說，密度矩陣只依賴于相对坐标 $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|$。对于所有通常的液体来讲，当距离 $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|$ 无限制地增长时，$\rho(\mathbf{r}',\mathbf{r})$ 的值趋向于 0。但是对于超流动性液体（氦 II；参看 §§66, 67）来讲，显然可以断定：这个极限不等于 0；这个定性的性质几乎是这一类液体的特征。

密度矩陣的各傅里叶分量是形式为

$$\int\rho(\mathbf{r}',\mathbf{r})e^{i\mathbf{f}(\mathbf{r}'-\mathbf{r})}d^3(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \tag{133.1}$$

的积分，它們和积分

$$\int\left|\int\Psi(\mathbf{r},q)e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}dV\right|^2dq$$

不同之处只在于一个常数因子，所以密度矩陣的傅里叶分量也就决定了粒子的不同动量值 $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{f}$ 的几率分布。如果当 $|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|\to\infty$ 时，$\rho(\mathbf{r}',\mathbf{r})\to 0$，那末（在 $\mathbf{p}$-空間中的）几率密度当 $\mathbf{p}\to 0$ 时保持为有限值。但是如果 $\rho(\mathbf{r}',\mathbf{r})$ 在无限大处具有有限值 ρ_∞，那末积分 (133.1) 的值当 $\mathbf{p}\to 0$ 时就趋向于无限大（积分等于 $2\pi^3\rho_\infty\delta(\mathbf{f})$，这相当于說：粒子动量等于 0 的几率不是有限的（順便提一下，确定

① 参看本教程第三卷"量子力学"，§12。

这个几率的 ρ_∞ 必須是正値))。因此，在超流动性液体中和通常液体不同，必然有有限数目的粒子其动量等于 0[①]。

① 为了避免誤解起見，必須强調指出：絕不能把这些粒子的集合和液体的"超流动性部分"(§ 67)等同起来。不消說这样一种等同沒有任何根据，只要举这样一个例子也足以說明它的不正确性：在絕对零度下，整个液体都变成超流体，但絕不是所有粒子的动量都等于 0。

第十四章　第二类相变

§ 134. 第二类相变

在 § 79 中曾經指出：具有不同对称的两相（晶态和液态、不同的晶态）之間，不能像液态和气态之間所可能的那样发生連續的相变。在这种情况下，在每一种物态，物体或者具有这种对称、或者具有那种对称，因此总是可以說出它属于两相中的哪一相。

在不同晶态之間通常所发生的相变过程中，相变的进行是以跃变的方式把晶格重新构造过，因而物体的状态經历一次跃变。但是除了这种跃变方式的相变以外，还可能有另外一类与对称的改变有关的相变。

为了闡明这种相变的性质，我們举一个具体例子。在高溫下，$BaTiO_3$ 具有立方晶格，其元胞如图 60所示（Ba 原子在元胞的頂点，O原子在元胞的面心，Ti 原子在元胞的体心）。当把溫度下降到某一确定值时，Ti 原子和O原子开始沿着立方体某一棱的方向相对于 Ba 原子而位移。显然，只要这种位移一开始发生，晶格的对称就立刻改变：从立方对称变到四方对称。

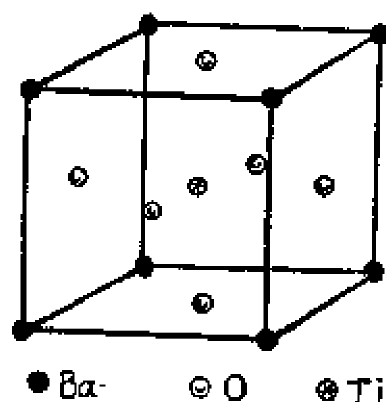


图 60

这个例子的特征在于：物体的状态并不发生任何跃变。晶体中原子的位形[①] 是以連續的方式变化的。但是，原子偏离它們原

① 为了簡化討論起見，习惯上我們只提原子的位形和这种位形的对称，就好像原子是靜止的一样。实际上严格讲，应当討論原子在空間不同位置的几率分布和这种分布的对称（§ 125）。

始对称位形的位移不管多么小，都足以使得晶格的对称立刻改变。以这样一种方式实现的从一种晶态变到另一种晶态的相变，称为第二类相变，以区别于通常的相变，在这种意义下后者称为第一类相变[①]。

因此，第二类相变的連續性是在这样一种意义下：即物体的状态是以連續的方式变化的。至于在相变点对称的变化自然是跃变式的，因而在每一时刻可以說出物体屬于两相中的哪一相。但是，在第一类相变点，是物体的两种不同的物态处于平衡，而在第二类相变点，則两相的物态合而为一。

除了物体对称的改变是由于原子位移所引起的上述情形以外，在第二类相变过程中对称的改变也可能是由于晶体有序程度的变化而引起的。在§61中已經指出，如果某种給定类型的原子所可能处的格点数目超过該种原子本身的数目，那末这时就出現有序程度的观念。我們把該种原子在晶体完全有序时所处的格点称为“本座”，当晶体“无序化”时，一部分这种原子过渡到別的格点上去，我們把这种格点称为“异座”。在許多由于第二类相变問題而引起我們兴趣的情形中，“本座”和“异座”在几何上是完全相似的，其区別只在于：該种原子处于这两种格点上的几率不同[②]。現在如果原子在“本座”和“异座”的几率变成相等（自然是小于1的），那末所有这些格点都变成等效的，因而出現新的对称元素，也就是提高了晶格的对称。我們把这样的晶体称为无序晶体。

我們举一个例子来闡明上面的討論。完全有序的CuZn合金具有立方晶格，其Zn原子譬如說位于立方元胞的頂点，Cu原子位

---

① 第二类相变点也称为居里点或λ-点。

② 应当注意，在这种情形中，我們总是可以认为：原子处于“本座”的几率大于处于“异座”的几率，理由很簡单：因为否則我們就应当把“异座”叫做“本座”而把“本座”叫做“异座”了。

于体心(图 61a; 布喇菲格子是简单立方)。当"无序化"发生时(由于温度升高的緣故), Cu 原子和 Zn 原子改变位置, 这就是說, 两种原子在所有格点上出現的几率都不等于 0。只要 Cu (或 Zn) 原子处于元胞的頂点和体心的几率不一样(晶体不完全无序), 那末这些格点仍旧不是等效的, 因而晶格仍旧保持原来的对称。但是只要这些几率一相等, 所有的格点就变成等效的, 因而晶体的对称提高——出現新的格矢(平移周期): 从元胞的頂点到体心, 因此晶体就具有体心立方的布喇菲格子(图 61b)。

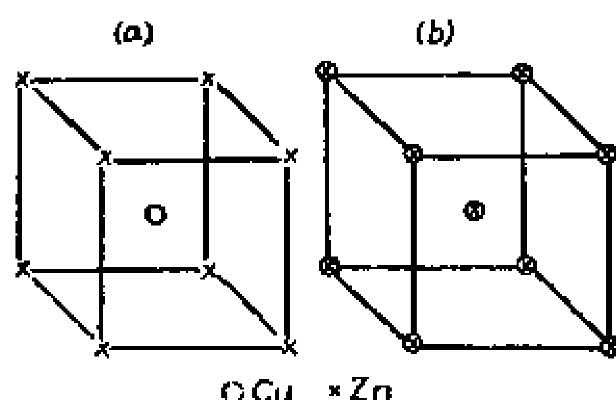


图 61

对于任何程度的有序都可以引用一个参量——"有序度" η——来作定量的表征, 它是这样来定义的: 使得它在无序相的情形下等于 0, 而在晶体的不同有序程度下具有不等于 0 的正值或負值。例如, 在这里所引的 CuZn 合金的例子中, 可以把它定义为

$$\eta=\frac{w_{Cu}-w_{Zn}}{w_{Cu}+w_{Zn}},$$

式中 w_{Cu} 和 w_{Zn} 各为 Cu 和 Zn 原子处于任一給定格点的几率。

我們应当再次强調一下这个重要情况: 晶体对称的改变(增加)只发生在 η 精确地变成 0 的那个时刻; 只要有序度不等于 0, 不管它多么微小都足以使晶体所具备的对称同完全有序时的对称

一样。

如果当溫度升高时有序度是以跃变的方式从某一有限值变成0，那末从有序晶体到无序晶体的相变是第一类相变。如果有序度是以連續的方式变成0，而沒有跃变，那末这种情形就是第二类相变[1]。

虽然我們現在所討論过的只限于不同晶态之間的相变，但是必須注意：第二类相变不一定就只是由于晶格中原子位形对称的改变而引起的。以任何别的对称性区别开来的两相之間的相互轉变，也可以以第二类相变的方式来实現。铁磁体的居里点（铁磁体轉变为順磁体的点）就是这样的例子；在这种情形中我們所碰到的是物体的磁对称的改变（參看 §133）。金属轉变为超导态（沒有磁場时），液态氦轉变为超流态（氦 I 轉变为氦 II），这些相变都是第二类相变。在这两种情形中，物体的状态都是以連續的方式变化的，但是在相变点，物体在定性上获得了新的性质。

因为在第二类相变点两相的状态是完全一致的，所以显然，物体正好在相变点时的对称一定总是包括两相的全部对称元素。以后将要证明：正好在相变点时的对称是同两相中的一相的对称完全一致的。因此在第二类相变时物体对称的改变具有下述的非常重要的共性：即两相彼此相对比較起来，一相具有較高的对称，而另

1）有序化的出現不引起晶体对称的改变，这种情形在原则上是可能的。对于这种情形来讲，第二类相变是不可能的；即使假如从有序到无序的相变是以連續的方式进行的，反正比热不会发生任何跃变（詳下）。自然，第一类相变在这种情形中也是可能的。

在文献中有时有人把晶体中出現轉动分子（或基）和第二类相变联系起来。这种观点是錯誤的，因为在第二类相变点，物体的状态必须連續地变化，因而运动方式不可能发生突然的改变。如果涉及到由于分子在晶体中轉动而引起的相变，那末两相之間的区别应当是在于：在对称較高的一相中，分子的不同取向的几率是一样的，在对称較低的一相中，分子的不同取向的几率是不同的。

一相具有較低的对称[①]。必須强調指出：在第一类相变的情形中，物体的对称的改变并不遵从任何限制，因而两相的对称可以毫无共同之处。

在已知的絕大多数第二类相变的情形中，对称較高的相相当于較高溫度，对称較低的相相当于較低溫度。例如，从有序态到无序态的第二类相变总是伴随着溫度的升高而发生的。虽然如此，但是这个規則并不是一个热力学定律，因而是容許例外的[②]。

由于在第二类相变点不存在物态的跃变，这就使得物体的热力学状态函数（它的熵、能量、体积等）在通过相变点时保持連續性。因此，第二类相变不同于第一类相变，例如，第二类相变就不伴随着潜热的釋放或吸收。虽然如此，但是我們在下面将要看到：上述这些热力学量的微商(即比热、热膨脹系数、压縮系数等)在第二类相变点却經历着跃变。

必然会設想：从数学的观点来看，第二类相变点是它的热力学量的某种奇点，特别是热力势 Φ 的奇点(这种奇点的特性到現在还不知道)。为了理解这一点，我們預先提醒一下(参看 § 79)：第一类相变点根本不是什么奇点：它只是两相的热力势 $\Phi_1(P,T)$ 和 $\Phi_2(P,T)$ 彼此相等的一点，但是对于函数 Φ_1 或 Φ_2 单独来讲，这一点并沒有什么特殊，因而这两个函数中的每一个函数在相变点的两側各对应于物体的某一平衡(虽然可能是亚稳定的)状态。但

---

① 我們在这里提醒一下：如果一个对称群包括另一个对称群的全部对称元素(旋轉、反映和平移)再加上一些額外的对称元素，那末我們就称前者为較高的对称、后者为較低的对称。

必須注意：这里所表示出来的这个要求只是第二类相变可能发生的必要条件，而絕不是充分条件；在这类相变时所容許的对称改变还必需遵从更进一步的严格限制(参看 §§ 136, 137)。

② 例如酒石酸鉀鈉(罗謝耳盐、息格涅托盐）的較低的那个居里点就是这种例外，在这点的溫度以下，晶体属于正交晶系，在这点以上，属于单斜晶系。

是在第二类相变的情形中，如果形式地把任一相的热力势越过相变点而延伸到另一侧去考虑，那末它根本不对应于任何平衡状态，也就是說，不对应于Φ的任何极小值（在下一节中我們将看到：对称較高的一相的热力势越过相变点在另一侧甚至会对应于Φ的极大值）。

由于上述的情况，在第二类相变的过程中，不可能有过热或过冷的現象出現（这两种現象在通常的（第一类）相变中是可能的）。在这种情况下，任一相要越过相变点而在另一側存在，是根本不可能的（当然，我們在这里沒有考虑建立平衡的原子位形所需要的时間——在固态晶体中这个时間可能是相当长的）。

§ 135. 比热的跃变

为了用数学来描述第二类相变[①]，我們引入一个参量 η，它所确定的是对称較低一相中的原子位形相对于对称較高一相中的原子位形的偏离程度；相当于后者的是 $\eta=0$ 的值，而在对称較低的一相中，η 具有不等于 0 的正值或負值。例如，对于由晶体有序程度的改变所引起的相变来讲，可以把 η 理解为有序度；对于由原子位移所引起的相变（例如 $BaTiO_3$ 的情形）来讲，可以把 η 理解为位移的程度；等等。

为了簡明起見，在下面我們姑且把对称較高的相簡称为对称相，把对称較低的相簡称为非对称相。

当我們考虑晶体在离开对称态的一定偏离程度下（即在給定的 η 下）的热力学量时，可以把热力势Φ表示为 P, T 和 η 的函数。但是同时必須注意：在函数 $\Phi(P, T, \eta)$ 中，压强和溫度是可以給定任意值的，但是 η 的实际可以存在的值則必須再（在給定的 P 和 T

① 这一节和下几节的討論都是根据朗道（1937）* 的理論。

* 譯者注：Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 19（1937）。

下)由热平衡条件来决定，亦即由 Φ 为极小值的条件来决定。

在第二类相变过程中物体状态变化的連續性，在数学上是这样来表示的：在相变点附近，η 可以取任意小的值。在考虑相变点的邻区时，我們可以把 $\Phi(P,T,\eta)$ 按 η 的幂次展开成級数：

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0+\alpha\eta+A\eta^2+B\eta^3+C\eta^4+\cdots, \qquad (135.1)$$

式中 $\alpha, A, B, C, \cdots$ 都是 P 和 T 的函数。

但是必須强調指出：这样展开的可能性絕不是預先就很明显的。而且，因为如上面所指出的，第二类相变点必然是热力势的某个奇点，所以有充分的理由設想：这样的展开不能够一直进行到任意次項，而且展开式各項的系数也有可能具有作为 P 和 T 的函数的奇异性。要完全弄清楚热力势在相变点的奇异性的特性是极端困难的，因而到現在还沒有人来进行过这方面的工作。虽然如此，但是还是有理由可以认为：这种奇异性的阶次比我們在下列計算中所用的展开式各項的阶次要高。我們在下面发展起来的理論就是以这个假設为基础的①。

可以证明(参看下节)：如果 $\eta=0$ 的状态和 $\eta\neq0$ 的状态只区别在于对称的不同(这也是我們所假設的)，那末展开式(135.1)中的一次項恒等于 0：$\alpha\equiv0$。至于二次項的系数 $A(P,T)$，那末很容易看出：当正好在相变点时它必須变成 0。这是因为：在对称相中，对应于 Φ 极小值的必須是 $\eta=0$ 的值；为此，显然必須使 $A>0$。相反地，在相变点的另一側，在非对称相中，与稳定态(即 Φ 极小)对应的必須是不等于 0 的 η 值；这只有在 $A<0$ 的情况下才是可能的(图 62 表示出当 $A>0$ 和 $A<0$ 时函数 $\Phi(\eta)$ 的形状)。既然 A 在

① 在第二类相变过程中比热对温度依賴关系的經驗曲綫总是显示出：紧接着跃变之前，比热随温度急剧增长，紧接着跃变之后，比热随温度急剧下降。这种情况未必見得是偶然的，可能它证实 Φ 在相变点具有这样的奇异性：使得比热对温度的微商变成无限大(比热本身的跃变仍旧保持有限)。

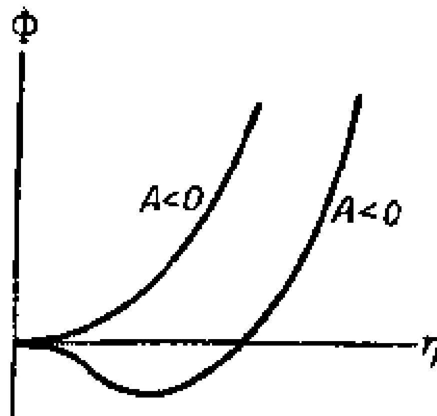


图　62

相变点的一侧是正的，而同时在另一侧是負的，那末当正好在相变点时，A 就必須变成 0：

$$A_c(P,T)=0, \qquad (135.2)$$

式中角标 c 表明相变点。

但是为了使相变点本身也是稳定态，也就是使得 Φ 作为 η 的函数在这一点也具有极小值(当 $\eta=0$ 时)，就必須使得三次项在这一点也变成 0、同时四次项是正值：

$$B_c(P,T)=0, \qquad C_c(P,T)>0. \qquad (135.3)$$

既然系数 C 在相变点是正的，那末在它的邻区自然也是正的。

有两种可能情况。一种情况是：由于晶体的对称性，三次项可能恒等于0：$B(P,T)\equiv 0$。于是，对于相变点只剩下一个条件：$A(P,T)=0$；这个条件确定 P 和 T 彼此間的函数依賴关系。因此，(在 P,T 平面內)存在着一整条第二类相变点的曲綫①。

另一种情况是：B 不恒等于 0，于是相变点由两个条件来决定：$A(P,T)=0$，$B(P,T)=0$。因此在这种情况下，連續相变点(即第二类相变点)是一些孤立点。

最有兴趣的自然是連續相变点构成一条曲綫的情形。以后我們默认第二类相变指的就是这种情形；现在我們来对它进行詳細研究②。因此我們就认为 $B(P,T)\equiv 0$，以致热力势的展开式取

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+A(P,T)\eta^2+C(P,T)\eta^4+\cdots \qquad (135.4)$$

的形式。在这里，对于对称相来讲，$A>0$，对于非对称相来讲，

① 展开式(135.1)中不出現 η^3 項，这对于第二类相变点构成一条曲綫的可能性来說，实际上只是一个必要条件，而并非充分条件——参看第 552 頁上的底注①。

② 可以证明(参看 Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 627(1937))：在液体和固体(晶体)之間，在任何情况下都不可能发生第二类相变，这是由于在热力势的展开式中出現三次項的緣故。

$A<0$; 而 C 对于两种情形都 >0。相变点则由方程式 $A(P,T)=0$ 来决定。

如果考虑在給定压强下的相变，那末在相变点附近（相变点的溫度我們用 T_c 来表示）可以写成：

$$A(T)=a(T-T_c),\tag{135.5}$$

式中 $a=\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{T=T_c}$ 是一常数。同样地，系数 $C(T)$ 也可以令它简单地等于常数 $C(T_c)$。

在非对称相中在相变点附近 η 对溫度的依賴关系，决定于 Φ 作为 η 的函数应为极小值的条件。令微商 $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}$ 等于 0，我們得到 $\eta(A+2C\eta^2)=0$，由此得出

$$\eta^2=-\frac{A}{2C}=\frac{a}{2C}(T_c-T)\tag{135.6}$$

（$\eta=0$ 那个解相当于对称相）①。

其次，我們来确定物体在相变点附近时的熵。忽略掉 η 的高次冪，由(135.4)我們有：

$$S=-\frac{\partial\Phi}{\partial T}=S_0-\frac{\partial A}{\partial T}\eta^2,$$

式中 $S_0=-\frac{\partial\Phi_0}{\partial T}$（包含 η 对溫度 T 的微商的一項等于 0，因为 $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}=0$ 的緣故）。在对称相中，$\eta=0$，因而 $S=S_0$；在非对称相中，$\eta^2=-\frac{A}{2C}$，因此

$$S=S_0+\frac{A}{2C}\frac{\partial A}{\partial T}=S_0+\frac{a^2}{2C}(T-T_c).\tag{135.7}$$

正在相变点时，这式变成 S_0，因此熵保持連續，这是理所应当的。

最后，我們来确定两相在相变点的比热 $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$。对于非对称相，把(135.7)进行微分，我們就得到：

① 应当注意：当 $A<0$ 时，$\eta=0$ 的值相当于 Φ 为极大值。

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C} \tag{135.8}$$

$\left(\text{式中 } C_{p0} = T\dfrac{\partial S_0}{\partial T}\right)$。对于对称相，$S = S_0$，因而 $C_p = C_{p0}$。因此我們得出結論：在第二类相变点，比热經历着跃变。因为 $C>0$，所以在相变点，$C_p > C_{p0}$，即从对称相轉变到非对称相时，比热是增加的。

除了 C_p 以外，經历着跃变的还有其它的量：C_v、热膨脹系数、压縮系数，等等。不难把这些量中某些量的跃变用另一些量的跃变相互表示出来。我們的出发点是：体积和熵在相变点都是連續的，即它們的跃变 ΔV 和 ΔS 等于 0：

$$\Delta V = 0, \qquad \Delta S = 0.$$

把这两个等式沿着相变点曲綫相对于温度进行微分，也就是說，在微分时，认为压强是温度的函数，并且这个函数关系是由这条曲綫来决定的。由此得出：

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0, \\ &\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \end{aligned}\right\} \tag{135.9}$$

$\left(\text{因为}\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)$。这两个等式把比热 C_p、热膨脹系数 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 和压縮系数 $-\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 三个量在第二类相变点的跃变相互联系起来（Keesom, 1933）*。

沿着相变点曲綫把

$$\Delta S = 0 \text{ 和 } \Delta P = 0$$

（在相变时压强自然是不变的）两个等式进行微商，而选取温度和体积作为自变量，我們求出：

* 譯者注：W. H. Keesom, *Onnes Lab., Leiden, Comm. Nos.* *ЖЭТФ*, **217-228**, 47(1933)。

$$\left.\begin{aligned}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V+\frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0,\\ \frac{\Delta C_v}{T}+\frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=0.\end{aligned}\right\}\tag{135.10}$$

由方程式(135.9)和(135.10)，可以把C_p, C_v, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$这四个量的跃变用$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$这一个量的跃变表示出来：

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,\quad \Delta C_p=-T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\frac{dV}{dT}\Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T},\quad \Delta C_v=T\left(\frac{dV}{dT}\right)^2\Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.\tag{135.11}$$

值得注意：由上面所得到的公式可以看到，比热C_p的跃变和压縮系數$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$的跃变具有同号。根据上面关于比热跃变的討論，由此可以得出結論：从非对称相轉变到对称相时，压縮系数以跃变的方式下降。

上述的热力学理論解决了(附有在这一节开始时所作的保留条件)在不同对称的两相之間連續相变的过程中热力学量的改变的特性問題。我們看到：在这种相变中，必然出現像熵、体积这样一些量的一阶微商的跃变[①]。

上述的理論适用于通常的三維物体中的相变。对于二維物体(即平面晶格)中的第二类相变，这种理論就变得完全不适用了[②]。这个問題还沒有普遍地研究过，但是从这种晶格的一些特定模型

① 这就使得关于那些只有更高阶微商发生跃变的相变的問題成为无的放矢了。

② 二維晶格中的相变問題，除了具有純理論的兴趣以外，对于具有一层显著层状結构的晶体的行为，以及对于吸附薄膜(参看§144)，都有密切关系。

的研究結果可以引出一些結論，这些結果是由昂薩格(1944)*首先得到的①。在这里我們不准备对他的理論的极端复杂的数学工具进行解釋，而只指出最后的主要結果。

与三維晶体的第二类相变中所发生的情形相反，在这种情形下，比热在相变点并不保持有限，而是具有对数的奇异性。更精确地讲，热力势作为温度的函数在相变点附近的形式为：

$$\Phi = a + b(T-T_c)^2 \ln|T-T_c|, \qquad (135.12)$$

式中 a 和 b 为常数。因此比热在相变点附近按照 $\ln|T-T_c|$ 的方式趋向于无限大。在压縮系数、热膨脹系数等情形也出現类似的奇异性。(当把热力势对"压强"进行微分时，必須注意：后者不仅影响系数 a 和 b，而且还影响相变温度 T_c。)

有序度 η (在对称較低的相中)的温度依賴关系，也和我們在前面求出的完全不同。在这里，这个依賴关系不再是正比于 $V(T_c-T)$，而是

$$\eta = 常数(T_c-T)^{\frac{1}{8}} \qquad (135.13)$$

的形式(楊振宁，1952)**。

§136　在第二类相变中对称的改变

在上节所討論的理論中，我們考虑了物体的对称发生一定改变的第二类相变，那是預先假定这样的相变是可能的。但是对称的这种改变实际上究竟是否通过第二类相变的方式发生，这个問

* 譯者注：L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117(1944)。

① 这个問題是一个"二元合金"的二維矩形晶格的有序化問題，相互作用假定只在最近邻(沿着矩形的一边)之間存在。关于这个問題的文献的評論可在 G.F. Newell, E.W. Montroll, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 353(1953)一文中找到。魯麦尔(Г. Румер, *УФН*, **53**, 245(1954))曾經把昂薩格理論的数学工具大大簡化。

** 譯者注：C. N. Yang, *Phys. Rev.*, **85**, 808(1952)。

題是上述理論所不能回答的。在这一节所发展起来的理論就是为了这个目的，它的出发点是問題的另一种提法：給出物体在相变点的一定的对称，試求在这一点的两側可能是怎样的对称。

为了确切起見，我們来討論由于晶格結构的改变所引起的相变，亦即由于晶格中原子位形对称的改变所引起的相变。設 $\rho(x, y, z)$为(在§125中引入的)“密度函数”，它所确定的是晶体中原子在不同位置的几率分布。晶格的对称是那些使函数 $\rho(x, y, z)$ 保持不变的坐标变换的集合(群)。自然，我們在这里的意思是指晶格的全部对称，包括像旋轉、反映以及由所有可能的平移所构成的无限(分立)集合在內；換句話說，我們所指的是230个空間群中的一个。

設 $\mathfrak{G}_0$ 为晶体在相变点的对称群。由群論知道[①]，任意函数 $\rho(x, y, z)$可以用某些函数 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots$的綫性組合来表示，这些函数具有这样的性质：它們在給定群的所有变換下彼此綫性地相互变換。在一般情形下，这些函数的数目等于該群的元素的数目；但是如果被展开的函数 ρ 本身具有一定的对称，那末 φ_i 这些函数的数目也就可能少一些。

考虑到这一点，我們就可以把晶体的密度函数 $\rho(x, y, z)$表示成一个和式：

$$\rho=\sum_i c_i\varphi_i,$$

式中 φ_i 这些函数在群 $\mathfrak{G}_0$ 的所有变換下彼此相互变換。这些变換的矩陣构成群 $\mathfrak{G}_0$ 的所謂表象。φ_i 这些函数的选擇不是唯一的；显然，可以用它們的任何綫性組合来代替它們本身。大家知道，φ_i 这些函数总是可以这样来选擇：以使得它們分解成許多組函数之

① 閱讀这一节的时候，假定讀者的群論知識已具备本教程第三卷“量子力学”第十二章中所闡述的那种程度。

和，而每一組所包含的函数的数目尽可能地少，并且在群 $\mathfrak{G}_0$ 的所有变换下，每一組所包含的函数只在該組內彼此相互变换，而不牵涉到其它組的函数。这些組中每一組所包含的函数的变换矩陣就是群 $\mathfrak{G}_0$ 的所謂不可約表象，而这些函数本身就叫做这些表象的基。因此，可以写成：

$$\rho=\sum_n\sum_i c_i^{(n)}\varphi_i^{(n)}, \tag{136.1}$$

式中 n 是不可約表象的編号，i 是它的基函数的編号。以后我們将认为 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数是以某种确定的方式归一化了的。

在 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数中間，总是有这样一个函数：它本身相对于群 $\mathfrak{G}_0$ 的所有变换是不变的（这个函数构成群的所謂单位表象）。换句話說，这个函数（我們把它用 ρ_0 来代表）具有 $\mathfrak{G}_0$ 的对称。把 ρ 的其余部分用 $\delta\rho$ 来表示，我們就可以写成：

$$\rho=\rho_0+\delta\rho, \quad \delta\rho=\sum_n{}'\sum_i c_i^{(n)}\varphi_i^{(n)}, \tag{136.2}$$

式中我們已經把群的单位表象排除在求和之外（这种情况我們用带撇的求和号来表示）①。

函数 $\delta\rho$ 所具有的对称低于 $\mathfrak{G}_0$ 的对称，因为即使 $\delta\rho$ 在这个群的某些变换下保持不变，但是无論如何不会在所有的变换下都保持不变。必須注意：函数 ρ 的对称 $\mathfrak{G}$（显然，它同 $\delta\rho$ 的对称一致）按理讲应当一开始就假定低于对称 $\mathfrak{G}_0$；否则，整个和式(136.1)

① 空間群的某些不可約表象可能是复数的（这就是說，在群的变换下，基函数变换成它們的綫性組合，而其系数为复数）。对于每一个这样的表象都存在着它的复共軛表象（由复共軛函数构成）。因为物理密度 $\delta\rho=\sum c_i\varphi_i$ 必須是实数，并且在所有的变换下也必須保持为实数，所以两个复共軛的不可約表象在物理上必須当作一个表象来考虑，但其維数（基函数的数目）加倍。于是密度 $\delta\rho$ 是所有这些复共軛函数的实綫性組合。以后我們总是假定是这样做的，并且假定 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数已經取为实数。

中就会只剩下一項——构成单位表象的函数 ρ 本身。

具有(136.2)式的密度函数 ρ 的晶体，其热力势 Φ 是溫度、压强和 $c_i^{(n)}$ 諸系数的函数（自然还依賴于 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数本身的具体形式）。$c_i^{(n)}$ 作为 P 和 T 的函数的实际值是用热力学由平衡条件来決定的，亦即由 Φ 为极小值的条件来决定的。这样也就确定了晶体的对称 $\mathfrak{G}$，因为旣然函数(136.2)是 $\varphi_i^{(n)}$ 諸函数的綫性組合，而 $\varphi_i^{(n)}$ 諸函数的对称变换定律是已知的，那末函数(136.2)的对称显然就决定于綫性組合中各系数的值了。

为了使得晶体正好在相变点时具有对称 $\mathfrak{G}_0$，必須使得所有的 $c_i^{(n)}$ 这些量在这一点变成 0，也就是在这一点 $\delta\rho=0$，$\rho=\rho_0$。因为晶体在第二类相变时状态的改变是連續的，所以 $\delta\rho$ 在相变点也必須以連續的方式、而不是以跃变的方式变成 0，也就是說，$c_i^{(n)}$ 这些系数必須是以在相变点附近取任意小值的方式变成 0。由于这个緣故，我們可以把热力势 $\Phi(P, T, c_i^{(n)})$ 在相变点附近按 $c_i^{(n)}$ 的冪次展开成級数。

我們預先指出：因为在群 $\mathfrak{G}_0$ 的諸变换下 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数彼此相互变换（在每个不可約表象的基的范圍内），所以可以把这些变换这样来表示：就好像不是 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数在变换，而是 $c_i^{(n)}$ 这些系数在变换（按照同样变换定律）。其次，因为物体的热力势显然不会依賴于坐标系的选擇，所以它相对于坐标系的任何变换一定是不变的，特別是，相对于群 $\mathfrak{G}_0$ 的諸变换是不变的。因此在 Φ 按 $c_i^{(n)}$ 冪次的展开式中，每一冪次的項一定只包含 $c_i^{(n)}$ 諸量的相应冪次的不变組合。

大家知道：要想由一些按照群的不可約表象相互变换的量来构成一个綫性的不变式，这是絕不可能的。至于二次不变式則对于每一个表象只存在一个——由各 $c_i^{(n)}$ 构成的一个确定的正的二次型，它总是可以化成平方之和。

因此 Φ 的展开式是以下列形式开头的:

$$\Phi=\Phi_0+\sum_n{}' A^{(n)}\sum_i c_i^{(n)2}, \tag{136.3}$$

式中 $A^{(n)}$ 是 P 和 T 的函数。

晶体正在相变点时必須具有对称 $\mathfrak{G}_0$, 这就是說, $c_i^{(n)}$ 这些量对应于平衡状态的值必須是 $c_i^{(n)}=0$。显然, 只有在所有的 $A^{(n)}$ 都不是負值的情形下, Φ 才可能在所有的 $c_i^{(n)}=0$ 时具有极小值。

如果在相变点所有的 $A^{(n)}>0$, 那末它們在相变点附近也都是正的, 即 $c_i^{(n)}$ 总是 $=0$, 因而物体的对称根本不会发生任何变化。为了使得有不等于 0 的 $c_i^{(n)}$ 出現, 也就是要使得物体的对称发生变化, 就必須使得 $A^{(n)}$ 这些系数中有一个反号; 因此正好在相变点时这个系数必須变成 0[①]。(也可能两个 $A^{(n)}$ 系数同时变成 0, 但是这种情况只能发生在 P, T 平面中的孤立点上。这样的点是几根第二类相变曲綫的交点, 参看 §138。)

于是, 在相变点的一側, 所有的 $A^{(n)}>0$, 而在另一側, $A^{(n)}$ 这些系数中有一个是負的。与此相应, 在相变点的一側, 所有的 $c_i^{(n)}$ 总是 $=0$, 而在另一側, 出現一些不等于 0 的 $c_i^{(n)}$。

换句話說, 我們得到这样的結果: 在相变点的一側, 晶体具有

① 严格讲, 这个条件应当用下列方式更精确地来表达。$A^{(n)}$ 这些系数当然依賴于 $\varphi_i^{(n)}$ 这些函数的具体形式(它們是这些函数的二次泛函), 而以 P 和 T 作为参量。在相变点的一側, 所有这些泛函 $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$ 都是正值确定的。相变点可定义为这样一点: 在这一点(在尽可能緩慢地改变 P 和 T 的条件下), $A^{(n)}$ 之一能够变成 0:

$$A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)};\ P, T\}\geqslant 0.$$

适应这个变成 0 的条件的是完全确定的一組函数 $\varphi_i^{(n)}$, 原則上它們可以由求解相应的变分問題的办法来确定。这些函数也就是确定在相变点所发生的改变 $\delta\rho$ 的那些 $\varphi_i^{(n)}$ 函数。把它們代入 $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)};\ P, T\}$, 我們所得到的就正是在相变点滿足 $A^{(n)}(P, T)=0$ 的条件的函数 $A^{(n)}(P, T)$。然后就可以认为 $\varphi_i^{(n)}$ 諸函数已經給定, 以后我們就是这样假定的(假如考虑到 $\varphi_i^{(n)}$ 随 P 和 T 的变化, 那末就会产生比这里所考虑的更高次的修正項)。

較高的对称 $\mathfrak{G}_0$，也就是保持正在相变点时的对称，而在相变点的另一侧，对称 $\mathfrak{G}$ 降低，以致群 $\mathfrak{G}$ 是群 $\mathfrak{G}_0$ 的子群。

由于一个 $A^{(n)}$ 反号的結果，出現一些不等于 0 的 $c_i^{(n)}$，这些 $c_i^{(n)}$ 屬于相应的第 n 个表象。因此对称为 $\mathfrak{G}_0$ 的晶体轉变成密度为 $\rho=\rho_0+\delta\rho$ 的晶体，其中构成綫性組合

$$\delta\rho=\sum_i c_i^{(n)}\varphi_i^{(n)} \tag{136.4}$$

的諸函数只是群 $\mathfrak{G}_0$ 的一个不可約表象（任何非单位表象）的基。由于这个緣故，以后我們省略掉指示不可約表象編号的角标 n，而意思总是指恰巧在所考虑的相变时出現的那个不可約表象。

我們引入符号

$$\eta^2=\sum_i c_i^2, \quad c_i=\eta\gamma_i \tag{136.5}$$

$\left(因此\sum_i\gamma_i^2=1\right)$，并把 Φ 的展开式写成形式

$$\Phi=\Phi_0(P,T)+\eta^2A(P,T)+$$
$$+\eta^3\sum_\alpha B_\alpha(P,T)f_\alpha^{(3)}(\gamma_i)+$$
$$+\eta^4\sum_\alpha C_\alpha(P,T)f_\alpha^{(4)}(\gamma_i)+\cdots, \tag{136.6}$$

式中 $f_\alpha^{(3)}, f_\alpha^{(4)}, \cdots$ 是由 γ_i 諸量构成的三次、四次等阶次的不变式；对于每一相应的阶次，由 γ_i 可以构成多少个独立的不变式，那末相对于 α 的求和就包含多少項。在热力势的这一展开式中，在相变点，系数 A 必須变成 0。为了使得相变点本身是一稳定状态（也就是在 $c_i=0$ 的条件下使得 Φ 在这一点具有极小値），三次項必須变成 0，而四次項必須是正値确定的。在前一节已經指出，只有当 Φ 的展开式中的三次項恒等于 0 的条件下，第二类相变点曲綫（在

P, T 平面中）才能够存在。现在可以把上述条件表述为这样一个要求：c_i 这些量按照群 $\mathfrak{G}_0$ 的給定的不可約表象相互变換，用这些量不可能构成三次不变式①。

假設这个条件被滿足，我們就可以把精确到四次項的展开式写成形式

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T)\eta^2 + \eta^4 \sum_\alpha C_\alpha(P, T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \qquad (136.7)$$

因为二次項不包含 γ_i，所以这些量就由 (136.7) 中的四次項为极小、亦即 η^4 的系数为极小的条件来决定②。把这个系数的相应的极小值直截表示为 $C(P, T)$（根据上述理由它必須是正的），我們就得到形式为(135.4)的 Φ 展开式，而决定 η 这个量的条件就是：Φ 作为只是 η 的函数应当为极小，就像我們在上一节所做的那样。这样求出的 γ_i 諸量的值就确定了函数 $\delta\rho = \eta\sum_i \gamma_i \varphi_i$ 的对称，亦即确定了一个原来对称为 $\mathfrak{G}_0$ 的晶体在第二类相变后所形成的对称 $\mathfrak{G}$。

在以上的討論中隐含着这样的假設：晶体到处是均匀的，即 c_i 这些系数在整个晶体內都是常数；显然，这正是物体的平衡状态所必需的。但是，要使得状态稳定，还必須同时滿足这样的条件：晶

---

① 在前一节我們考虑相变时，給定的是对称的改变。用这里所引入的概念来表述，可以說：我們預先假定 γ_i 这些量具有給定的值（因此函数 $\delta\rho$ 才具有給定的对称）。在这样表述問題时，对于保证第二类相变点曲綫的存在来說，（在展开式(135.1)中）不出現三次項并不是充分条件，因为它并不排斥在按几个 c_i（如果給定的不可約表象不是一維的）展开的普遍展开式中出現三次項的可能性。例如，如果有三个 c_i 量，并且乘积 $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ 是不变式，那末在 Φ 的展开式中就包含三次項，只有当函数 $\delta\rho$ 具有某些特定的对称从而要求一个或两个 γ_i 等于 0 时，这个三次項才变成 0。

② 可能發生这样的情况：四次不变式只有一个：$\left(\sum_i c_i^2\right)^2 = \eta^4$。在这种情形中，四次項不依賴于 γ_i，要确定这些量，必須考虑更高次的項。

体的热力势相对于c_i在整个晶体内的变化来讲应为极小值。这个条件給予c_i以一定的限制，这些限制对在第二类相变中可能发生的对称改变形成更进一步的基本限制。为了表述这个条件，我們需要假設：c_i在整个晶体内不是常数，而是坐标的緩变函数。于是晶体每单位体积的热力勢一般来讲不仅依賴于c_i，而且还依賴于它們相对于坐标的微商(在一級近似中依賴于一次微商)。与此相应，在相变点附近，必須不只是按c_i的冪次、而且还必需按$\frac{\partial c_i}{\partial x}$，$\frac{\partial c_i}{\partial y}$，$\frac{\partial c_i}{\partial z}$的冪次把(每单位体积的)$\Phi$展开。为了使得(整个晶体的)热力勢在$\frac{\partial c_i}{\partial x}=0$，…这些条件下具有极小值，必須使得微商的一次項在这个展开式中恒等于0(微商的二次項必須为正值确定的；但是这个情况并不給予c_i以任何限制，因为这样的二次型对于按照任何不可約表象相互变換的c_i来讲是可能存在的)。

在微商的綫性各項中，我們只考虑那些只与$\frac{\partial c_i}{\partial x}$，…成正比的諸項和包含$c_i\frac{\partial c_k}{\partial x}$，…等乘积的諸項。更高次的項显然是不重要的。其次，我們必須要求整个晶体的热力勢为极小，亦即要求遍及整个体积的积分$\int \Phi dV$为极小。但是Φ表达式中所有的全微商在这样积分以后給出一个常数，这对于确定积分的极小值是无关緊要的。因此在Φ表达式中所有只与c_i的諸微商成正比的項都可以略去。而在包含$c_i\frac{\partial c_k}{\partial x}$，…等乘积的諸項中，則可以把所有对称的組合

$$c_k\frac{\partial c_i}{\partial x}+c_i\frac{\partial c_k}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}c_ic_k, \cdots$$

等略去，而只留下反对称的部分：

$$c_k\frac{\partial c_i}{\partial x}-c_i\frac{\partial c_k}{\partial x}, \cdots. \tag{136.8}$$

因为 Φ 是一个标量，它的展开式只能包含 (136.8) 这些量所构成的綫性組合不变式。因此晶体状态的稳定性条件是所有这样的不变式变成 0①。

可以证明下述的普遍定理(Лифшиц, 1941)：对于任何由于晶体的对称变换的数目减少一半而引起的相变，都可能以第二类相变来实現。对称元素的数目减少一半，意思就是：对称群 $\mathfrak{G}$ 所包含的元素比对称群 $\mathfrak{G}_0$ 少一半。对称的这种改变可以通过两种方式来实現：或者是晶体的元胞增大一倍(平移的数目减少一半)而晶类保持不变，或者是"迴轉"对称元素(反映和旋轉)数目减少一半而元胞的大小保持不变。

证明是根据这一事实：把群 $\mathfrak{G}_0$ 中不包含在其子群 $\mathfrak{G}$ (群阶低一半)中的(任何)一个元素 G_1，輪流乘以子群 $\mathfrak{G}$ 的全部元素，就得到群 $\mathfrak{G}_0$ 中不包含在子群 $\mathfrak{G}$ 中的全部元素；子群 $\mathfrak{G}$ 和元素子集 $G_1\mathfrak{G}$ 把群 $\mathfrak{G}_0$ 的全部元素包括无遺。显然，把子群 $\mathfrak{G}$ 中任何一个元素乘以子集 $G_1\mathfrak{G}$ 中任何一个元素，仍旧得到 $G_1\mathfrak{G}$ 中的一个元素；把 $G_1\mathfrak{G}$ 中的两个元素互乘，則得到 $\mathfrak{G}$ 中的一个元素。

設 φ 是一个相对于子群 $\mathfrak{G}$ 的全部变换保持不变的函数。由上述理由可以看出：相对于群 $\mathfrak{G}_0$ 所有其余的变换来讲，函数 φ 必然或者也保持不变，或者反号(因为 $G_1\mathfrak{G}$ 中的两重变换与 $\mathfrak{G}$ 中的一个变换等价，亦即必然使 φ 保持不变)。在前一种情形中，φ 所

---

① $\frac{\partial c_i}{\partial x}$, $\frac{\partial c_i}{\partial y}$, $\frac{\partial c_i}{\partial z}$ 这些微商，就像一个矢量的各分量与 c_i 諸量的乘积那样进行变换。因此(136.8)这些量，也就像一个矢量的各分量与 c_i 諸量的反对称积 (关于反对称积及其变换定律可參看本教程第三卷"量子力学"，§91)的乘积那样进行变换。因此，由(136.8)这些量之不可能构成一个綫性标量，就相当于不可能由

$$\chi_{ik} = \varphi_i(x, y, z)\varphi_k(x', y', z') - \varphi_k(x, y, z)\varphi_1(x', y', z') \qquad (136.8a)$$

这些量构成像一个矢量的各分量那样进行变换的任何組合 (φ_i 是按照群的給定的不可約表象相互变换的函数)，这两个条件是等效的。

* 譯者注：Е. М. Лифшиц, *ЖЭТФ*, 11, 255, 269(1941).

实現的是群 $\mathfrak{G}_0$ 的平庸单位表象；而在后一种情形中，形式为 $\delta\rho=c\varphi$ 的函数正好相当于我們所感兴趣的相变，因为它具有对称 $\mathfrak{G}$。同时，在 Φ 的展开式中沒有奇次項(因为 φ 在群 $\mathfrak{G}_0$ 的某些变換下反号)，而(136.8a)型的量根本不可能由一个函数来构成。这样就证明了上面所作的論断：在这种情形下，可能存在第二类相变点曲綫。

可以看出，下面这一定理也是成立的：对于由于对称元素的数目减少到三分之一而引起的相变来讲，不可能存在第二类相变(这是由于在热力势的展开式中存在着三次項的緣故)。

最后，我們簡短地討論一下物体中由于不等于0的电流 $\mathbf{j}(x,y,z)$ 的出現或消失而引起的第二类相变(参看§133)；例如，铁磁体的居里点就属于这种情形。在这种相变点的一側，我們有 $\mathbf{j}_0=$ $=0$，而在另一側 $\delta\mathbf{j}=\mathbf{j}$ 很小。代替热力势 Φ 按 $\delta\rho$ 的冪次展开的級数，我們現在考虑按 $\delta\mathbf{j}$ 的冪次展开的級数。当形式地把时間反号时，物体的热力学量，例如它的热力势 Φ，不可能发生变化[①]；但是这时电流 $\mathbf{j}$ 是反号的。由此得出結論：在 Φ 的展开式中，$\delta\mathbf{j}$ 的所有奇次項包括三次項在内必須恒等于0。这就意味着：由于电流 $\mathbf{j}$ 的出現或消失而引起的相变，总是可以以第二类相变的方式来实現。

§137. 空間群的不可約表象

于是，要确定在第二类相变时可能发生哪些类型的对称改变，这个問題归結到求出空間群的不可約表象并研究它們的性质，因为問題在于要能够由一些按照不可約表象相互变換的量来构成相应的不变式。空間群是具有无限多个元素(无限多个平移)的群。

① 这时重要的是：当把 t 换为 $-t$ 时，Φ_0 这一項保持不变，因为在与此相应的相中，是根本沒有电流的。

因此一个空間群的不可約表象的数目也是无限多的。但是我們看到：对于相变問題重要的只是有限多个表象，这是因为其余的表象已經被前一节中所表述的要求——不可能由 (136.8) 式的諸量构成不变式——預先排除掉了。

每一个空間群都有一个平移子群，构成这个子群的是所有可能使晶格与它自身重合的无限多个平移(这个子群也就是晶体的布喇菲格子，不过是从数学的观点来考虑)。整个空間群是由这个子群再附加 n 个旋轉和反映的元素而成的，n 是相应的晶类的对称变換的数目；这些元素我們习慣上統称为"迴轉"元素。如果一个空間群不包含任何眞正存在的螺旋軸和滑移面，那末就可以直截取晶类中的 n 个对称变換——旋轉和反映——作为 n 个迴轉元素。否则，旋轉和反映应当同时再平移一段基格矢，才能成为迴轉元素。空間群的每一个元素都可以考虑为一个平移对称元素与一个"迴轉"元素的乘积。

空間群的每一个不可約表象都可以由一組形式为①

$$\varphi_{\mathbf{f}\alpha}=u_{\alpha}e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}} \tag{137.1}$$

的函数来实現，式中 $\mathbf{f}$ 是常数矢量，u_{α} 是周期函数(具有与晶格同样的周期性)，角标 $\alpha=1,2,\cdots,s$ 是具有相同 $\mathbf{f}$ 的諸函数的編号。

由于平移的結果，亦即由于 $\mathbf{r}\to\mathbf{r}+\mathbf{a}$ 型($\mathbf{a}$ 为某一格矢)变換的結果，(137.1)諸函数被乘以常数 $e^{i\mathbf{f}\mathbf{a}}$；这就是說，在以这些函数来实現的空間群表象中，相当于平移的矩陣是对角綫化的。

显然，两个 $\mathbf{f}$ 矢量如果相差 $2\pi\mathbf{b}$，$\mathbf{b}$ 为某一倒格矢，那末它們就使得函数 $\varphi_{\mathbf{f}\alpha}$ 在平移变換下具有同样的变換定律：因为 $\mathbf{ab}$ 是一个整数，所以 $e^{2\pi i\mathbf{ab}}=1$。从这一观点来考虑，这样的 $\mathbf{f}$ 矢量应当认为是相同的；以后凡是我們称为不同的 $\mathbf{f}$ 矢量，都是指不是相差一个

① 下面关于空間群表象的考虑是根据塞兹(1936)*的理論。

* 譯者注：F. Seitz, *Annals of Math.*, 37, 17(1936).

倒格矢(乘以 2π)的 f 矢量。如果认为$\frac{\mathbf{f}}{2\pi}$是倒格元胞内从一个頂点到共它各点所引的矢量，那末我們只需要考虑一个倒格元胞內的矢量就行了。

在"迴轉"元素的作用下，函数 φ_{α} 变换成属于另一个矢量 $\mathbf{f}'$ 的不同 α 值的 $\varphi_{\mathbf{f}'\alpha}$ 諸函数的綫性組合，矢量 $\mathbf{f}'$ 是由矢量 $\mathbf{f}$ 在倒格子中作相应的旋轉或反映而成的[①]。

在一般情况下，所有 n 个"迴轉"元素的作用給出 n 个不同的 $\mathbf{f}$ 矢量。当然，所有这些 $\mathbf{f}$ 不同的函数都应当列为 φ_{α} 函数；这是因为 $\mathbf{f}$ 不同的函数由于平移的結果被乘以不同的常数，所以不管怎样选擇它們的綫性組合，也都不能减少彼此相互变换的函数的数目。

在矢量 $\mathbf{f}$ 的某些一定值下，由它所得到的不同矢量 $\mathbf{f}, \mathbf{f}', \cdots$ 的数目可能少于 n，因为可能有一些"迴轉"对称元素是不使 $\mathbf{f}$ 改变的。例如：如果矢量 $\mathbf{f}$ 的方向是沿着一根对称軸的方向，那末它在繞这根軸旋轉时是不变的；如果矢量的形式为 $\mathbf{f}=\pi\mathbf{b}_i$，$\mathbf{b}_i$ 是一根倒格基矢，那末矢量 $\mathbf{f}$ 在倒反时是不变的(倒反使矢量反号，但是 $-\pi\mathbf{b}_i$ 与 $\pi\mathbf{b}_i$ 之差为 $2\pi\mathbf{b}_i$)；諸如此类。

包含在給定的空間群中而不使矢量 $\mathbf{f}$ 改变的所有"迴轉"对称元素的集合，可以称为这个矢量的"本征对称"群。在这个群所包含的諸变换下，同一个 $\mathbf{f}$ 的不同 α 的諸函数 $\varphi_{\mathbf{f}\alpha}$ 相互变换。

最簡单的情形是：空間群中沒有眞正的螺旋軸或滑移面存在[②]，在这种情形下，矢量 $\mathbf{f}$ 的本征对称群是由純粹的旋轉和反映組成的，也就是說是一个通常的点群。在这种情形中，同一給定 $\mathbf{f}$

① 对于矢量 $\mathbf{f}$ 在倒格子中的变換来說，是作簡单的旋轉、还是螺旋的旋轉，是作簡单的反映、还是滑移的反映，这是不重要的。

② 这就是說，这种空間群中所有的对称元素都可以表示为两个元素的乘积：一个元素是純粹的旋轉或反映，另一个元素是等于一个格矢的平移。

的諸函数 φ_α 形成这个点群的一个不可約表象。由于这个緣故，这种表象称为“小表象”。空間群的不可約表象的維数，等于由旋轉和反映所得到的不同 f 矢量的数目和小表象維数的乘积。习慣上把它的基函数 φ_α 表示为乘积

$$\varphi_\alpha = u_\alpha \psi, \tag{137.2}$$

式中 ψ_f 是 $e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}}$ 諸函数$\left(\frac{\mathbf{f}}{2\pi}\text{諸矢量只限于相差 } a\mathbf{b}\right)$的綫性組合，它在 f 的本征空間群所有的变换下都是不变的；而各 u_α 是周期函数(即在平移变换下不变)，它們是某一小表象的基。

如果空間群中包含有眞正存在的螺旋軸或滑移面，那末矢量 f 的“本征对称”群，只有在其中同时还包含一定的平移的条件下，才符合“群”这个名詞的眞正意义，举例來說，这是因为，相对于一个滑移面作两次反映，这并不是一个恒等变换，而是作了一个等于基格矢的平移。

前面已經指出(参看第548頁上的底注)，对于我們所感兴趣的物理应用来讲，两个复共軛不可約表象应当合成一个維数加倍的表象。这意思就是：与每一个 f 同时还应当取矢量 $-\mathbf{f}$。因此为了获得所有必需的矢量f，作用到某一起始矢量 f 上去的元素除了晶类的所有元素以外还必須附加一个对称中心，如果該晶类本身不包含对称中心的話。

当应用于第二类相变时重要的是：构成矢量 f 的本征对称的諸軸和諸面是否相交于一点，或者在这些对称元素之中是否有这个倒反对称中心；我們將把这样的点群作为具有“奇点”的群来描述。不难证明：对于矢量 f 的其它任何本征对称，都可以用函数 $\varphi_{f\alpha}$ 来构成

$$\chi_{f\alpha, f'\beta} = \varphi_{f\alpha}(x, y, z)\varphi_{f'\beta}(x', y', z') - \varphi_{f\alpha}(x', y', z')\varphi_{f'\beta}(x, y, z)$$

这些量的綫性組合(参看第 554 頁上的底注①)，这些量的变换就

好像一个矢量的各分量的变换一样。

設矢量 f 据有最普遍的位置，因而不具备任何本征对称。于是相应的表象由 n 个（如果空間群本身不具备对称中心，则为 $2n$ 个）φ 函数所构成，对于每一个 f 只有一个 φ；因此我們省略掉指标 α。因为在这种情况下 f 和 $-$f 不同，所以我們可以构成

$$\chi_{\mathbf{f},-\mathbf{f}}=\varphi_{\mathbf{f}}(x,y,z)\varphi_{-\mathbf{f}}(x',y',z')-\varphi_{\mathbf{f}}(x',y',z')\varphi_{-\mathbf{f}}(x,y,z)$$

这些量，它們相对于所有的平移来說是不变的。至于在迴轉元素的作用下，则这 n（或 $2n$）个量彼此相互变换，而构成相应的点群（晶类）的表象，其維数等于群阶。但是由群論[①] 知道，这样的表象（所謂正則表象）包含了群的所有的不可約表象，其中也就包含了矢量的各分量所据以进行变换的那个表象。

如果矢量 f 的本征对称由一根对称軸和一些通过它的对称面所构成，那末类似的討論证明：在这种情形下也可以由 $\chi_{\alpha,-\beta}$ 这些量构成一个矢量。

但是如果矢量 f 的本征对称是由相交的对称軸和对称面所构成，或包含对称中心，那末这种討論就变得不适用了。例如，在有对称中心存在的情形中，矢量 f 和 $-$f 一致（即只相差 $2\pi\mathbf{b}$）；如果这时对应于每一个 f 只有一个函数 $\varphi_{\mathbf{f}}$，那末不論矢量的各分量应当怎样平移，要构成任何相对于这些平移不变的 $\chi_{\mathbf{f},\mathbf{f}'}$ 是不可能的。

由此可见，在研究第二类相变中哪些对称改变是可能的問題时，在所有无限多个不同的不可約表象中，只需要考虑与那些具有上述本征对称（这些本征对称具有"奇点"）的矢量 f 对应的表象就行了[②]，这样的不可約表象为数是不多的。

現在我們有可能以普遍的形式来研究晶体在第二类相变时布

① 例如參看本教程第三卷"量子力学"，§91。

② 关于这一陈述的完全证明，以及下面所提到的結果的推导，可參看 E. M. Lifshitz, *J. Phys. USSR.*, 6, 61(1942)。

喇菲格子(即平移对称)怎样变化的問題。在大多数情况下，布喇菲格子可能发生的改变是某些格矢(在长度上)增长到两倍[①]。除此以外，在体心(正交、四方、立方)晶格和面心立方晶格中还可能发生这样的改变:某些格矢增长到四倍;而在六方晶格的情形中是某个格矢增长到三倍。同时，元胞体积可能增加到2,4,8倍;在面心立方晶格的情形中还可以增加到16或32倍;而在六方晶格中增加到3或6倍。

作为上述普遍理論具体应用的例子，我們来考虑合金中有序化的发生，假設合金在无序状态具有体心立方晶格，并且原子都位于立方元胞的頂点和体心(如图 61*b* 所示)。現在的問題是要确定在第二类相变的情形下在这样一个晶格中可能出現甚么类型的有序(用結晶学的語言来讲，就是甚么类型的超格子)(Лифшиц, 1941)*[②]。

对于体心立方晶格来說，倒格子是面心立方。我們把正格子立方元胞的棱取作长度的单位。于是倒格子立方元胞的棱长为$\frac{1}{2}$。在这样的倒格子中，下列 **f** 矢量的本征对称具有"奇点":

$$
\begin{array}{lll}
\text{(a)}\ (0,0,0) & & O_h \\
\text{(b)}\ \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) & & O_h \\
\text{(c)}\ \left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{\overline{1}}{4},\frac{\overline{1}}{4},\frac{\overline{1}}{4}\right) & & T_d \qquad (137.3) \\
\text{(d)}\ \left(0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},0\right), & & \\
 & & D_{2h} \\
\text{(e)}\ \left(0,\frac{1}{4},\frac{\overline{1}}{4}\right),\ \left(\frac{\overline{1}}{4},0,\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{1}{4},\frac{\overline{1}}{4},0\right). & &
\end{array}
$$

① 自然，布喇菲格子可以根本不发生变化。

* 譯者注: Е. М. Лифшиц, *ЖЭТФ*, 11, 255, 269(1941)。

② 关于立方或六方密堆积晶格的类似的研究，可参看 E. M. Lifshitz, *J. Phys. USSR*, 6, 251(1942)。

我們在这里所列出的是矢量$\frac{\mathbf{f}}{2\pi}$在 x, y, z 軸(沿着立方元胞的三个棱的方向)上的分量,并以棱长为单位来量度的; 如果要以上面所选擇的单位来表示矢量 f, 那末上列諸数字必須乘以 $2\cdot2\pi=4\pi$。在(137.3)中所列出的$\frac{\mathbf{f}}{2\pi}$矢量只是那些通过旋轉和反映相互获得的矢量, 但是它們之差不等于倒格矢, 亦即所列出的只是不同的(用我們在上面所用的术語来說) f 矢量。在 (137.3) 中还列出这些矢量的本征对称群。

在我們所給定的这个問題中,需要考虑的只是单位小表象,由于这个緣故,进一步的討論可以大大簡化。其原因在于: 我們所感兴趣的并不是最普遍的对称改变, 而只是那些由于原子在原来存在的格座上有序地分布(即形成超格子)而沒有任何位移所实現的对称改变。在現在的情况下, 无序晶格的元胞只包含一个原子。因此,沒有一种超格子能够使得密度分布发生一个 $\delta\rho$ 的改变而不会在任意的旋轉和反映 (不伴隨平移) 下不变。数学上这意味着: 小表象除了单位表象以外都是不容許的。在 (137.2) 一組函数所构成的基中,我們可以相应地用 1 来代替 u_a。

現在我們依次来考虑列入(137.3)中的各 f 矢量:

(a) $\mathbf{f}=0$ 的 φ_f 函数具有完全的平移对称。在这种情形中,元胞不发生任何变化,并且因为每个元胞只包含一个原子,所以根本不可能有任何对称改变。

(b) 对应于这个 f 的函数是 $e^{2\pi i(x+y+z)}$。这个函数与旋轉和反映后的同一函数所构成的綫性組合是:

$$\varphi=\cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z, \qquad (137.4)$$

其对称为 O_h。

在第二类相变点开始的对称是密度函数$\rho=\rho_0+\delta\rho(\delta\rho=\eta\varphi)$

的对称[1]。函数 φ 在晶类 O_h 的所有变换下和在等于立方元胞的任一棱的平移下都是不变的，但是在等于它的立体对角綫一半 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 的平移下则否。因此，有序晶体具有簡单立方的布喇菲格子，而在元胞中有两种不等效的格座：$(0,0,0)$ 和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，它們分別由不同的原子所占据。因此，能够給出这种类型的完全有序合金的普遍形式为 AB（例如 § 134 中所提到的合金 CuZn）。

(c) 对应于这些 $\mathbf{f}$ 矢量的是对称为 $\boldsymbol{T}_d$ 的函数：

$$\varphi_1=\cos\pi x\cos\pi y\cos\pi z,\quad \varphi_2=\sin\pi x\sin\pi y\sin\pi z. \tag{137.5}$$

由这两个函数可以构成两个四次不变式：$(\varphi_1^2+\varphi_2^2)^2$ 和 $\varphi_1^4+\varphi_2^4$。相应地，热力学势 Φ 的展开式(136.7)取

$$\Phi=\Phi_0+A\eta^2+C_1\eta^4+C_2\eta^4(\gamma_1^4+\gamma_2^4) \tag{137.6}$$

的形式。在这里，我們必須区分两种情形。如果 $C_2<0$，那末热力学势作为 γ_1 和 γ_2 的函数，在輔助条件 $\gamma_1^2+\gamma_2^2=1$ 之下，是在 $\gamma_1=1$，$\gamma_2=0$ 时具有极小值[2]。函数 $\delta\rho=\eta\varphi_1$ 的对称为具有面心布喇菲格子的晶类 O_h，其立方晶胞的体积为原来的立方晶胞的八倍。其元胞包含四个原子，立方晶胞包含十六个原子。如果我們把同样的原子放在等效的格座上，那末我們就会发現：这个超格子相当于成分为 ABC_2 的三元合金，其原子位置为：

$4A$ $(0,0,0)$，$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\circlearrowleft\right)$

$4B$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，$\left(0,0,\frac{1}{2}\circlearrowleft\right)$

---

[1] 自然，这并不意味着：我們所写出的函数 $\delta\rho$ 眞正表示一个实际晶体中密度的改变。在(137.4)式中，重要的只是它的对称性。

[2] 或者是在 $\gamma_1=0,\gamma_2=1$ 时具有极小值。但是函数 $\delta\rho=\eta\varphi_2$ 具有与 $\eta\varphi_1$ 相同的对称，其差別只在于把原点移动一个格矢。

$$8C\ \left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right),\ \left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\circlearrowleft\right),$$
$$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\circlearrowleft\right).$$

这里所给出的坐标是以新立方晶胞的棱长为单位的，亦即二倍于原来的单位(参看图 63a)①。如果B原子和C原子恒等，就得到組成为 AB_3 的有序晶格。

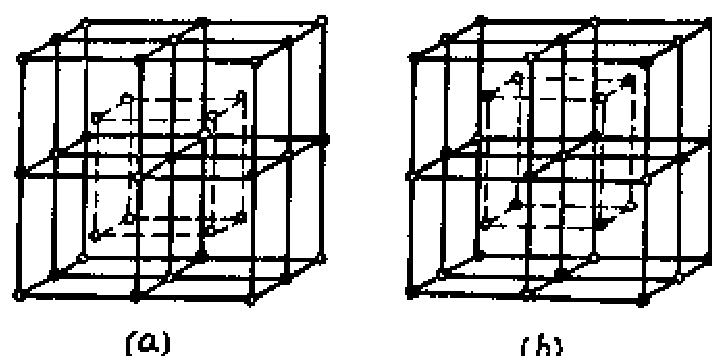


图 63

另一方面，如果 $C_2>0$，那末Φ在 $\gamma_1^2=\gamma_2^2=\frac{1}{2}$时具有极小值。于是 $\delta\rho=\frac{\eta(\varphi_1+\varphi_2)}{\sqrt{2}}\left(或\frac{\eta(\varphi_1-\varphi_2)}{\sqrt{2}}，所产生的結果相同\right)$。这个函數的对称屬于与前一种情形具有同样面心布喇菲格子的晶类 O_h，但是只有两套等效的格座，它們可以分别由两种原子A和B所占据：

$$8A\ (0,0,0),\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\circlearrowleft\right),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\circlearrowleft\right)$$

$$8B\ \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right),\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\circlearrowleft\right),\left(0,0,\frac{1}{2}\circlearrowleft\right)$$

(参看图 63b)。

(d) 对应于这些 f 矢量的函数是：

① 这就是所謂郝斯勒(Heussler)合金的結构。图 63a 和 b 中所示的結构屬于不同的空間群：O_h^5 和 O_h^7。

$$\varphi_1=\cos\pi(y-z),\quad \varphi_3=\cos\pi(x-y),\quad \varphi_5=\cos\pi(x-z),$$

$$\varphi_2=\cos\pi(y+z),\quad \varphi_4=\cos\pi(x+y),\quad \varphi_6=\cos\pi(x+z),$$

它們具有所要求的对称 D_{2h}。由这些函数可以构成一个三次不变式和四个四次不变式，因此展开式(136.6)所取的形式为：

$$\begin{aligned}\Phi=\Phi_0+A\eta^2+B\eta^3(\gamma_1\gamma_3\gamma_5-\gamma_2\gamma_3\gamma_6+\gamma_1\gamma_4\gamma_6+\gamma_2\gamma_4\gamma_5)+\\+C_1\eta^4+C_2\eta^4(\gamma_1^4+\gamma_2^4+\gamma_3^4+\gamma_4^4+\gamma_5^4+\gamma_6^4)+\\+C_3\eta^4(\gamma_1^2\gamma_2^2+\gamma_3^2\gamma_4^2+\gamma_5^2\gamma_6^2).\end{aligned}\qquad(137.7)$$

由于立方項的出現，第二类相变在这种情形中是不可能的。要討論孤立的連續相变点存在的可能性及其性质，需要研究函数 Φ 在其极小値附近的行为；我們在这里不再继續討論这个問題。

于是我們看到：热力学理論在这个例子中对可能的第二类相变給出了非常严格的限制：它們只能以形成三种超格子的方式存在。

値得注意的是下述情况：在情形(c)中(假設 $C_2<0$)，在热力学势(137.6)中出現两个参量，而与密度分布的实际改变 $\delta\rho=\eta\varphi_1$ 相对应的只是一个参量。这揭示出我們所提出的理論的一个重要特征：在討論晶格在第二类相变中的某一特定的改变时，可能还必須考虑其它可能的"虚"改变。

§138. 連續相变的临界点和孤立点

在 P, T 平面中，第二类相变曲綫所分隔开来的是不同对称的两相，所以它不能直截在某一点終止。但是它可以在某一点轉变为第一类相变。这样的点可以称为第二类相变的临界点；它在某种意义下是同通常的临界点相似的。

要研究这样的点，我們仍旧用 Φ 按 η 的冪次的展开式(135.4—5)，但是現在我們必須在其中保留更高次的項：

$$\Phi=\Phi_0+A\eta^2+C\eta^4+D\eta^5+G\eta^6.$$

在第二类相变曲綫上，$A=0, C>0$。反之，滿足这两个条件的点显然也就是第二类相变点。因此在第二类相变曲綫終止的临界点，必然有 $C=0$。但是在这种情形中，临界点本身并不对应于稳定状态，除非还有 $D=0$, $G>0$ 的条件。由于对称的緣故，这只有当 D 恒等于 0 时才是可能的①，因为否則在临界点对于 P 和 T 这两个未知数就会有三个方程式。因此我們有展开式

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+A(P,T)\eta^2+C(P,T)\eta^4+G(P,T)\eta^6, \tag{138.1}$$

式中在临界点

$$A_{临}=0, \quad C_{临}=0, \quad G_{临}>0. \tag{138.2}$$

在对称較低的一相中，$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}=0$ 和 $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}>0$ 这两个条件給出

$$\eta^2=\frac{1}{3G}\left[-C+\sqrt{C^2-3AG}\right]; \tag{138.3}$$

如果忽略掉 η 的較高次冪，对于这一相的熵我們有：

$$S=S_0-a\eta^2=S_0+\frac{Ca}{3G}-\frac{a}{3G}\sqrt{C^2-3AG}, \tag{138.4}$$

其中 $a=\frac{\partial A}{\partial T}$，因此比热为：

$$C_p=\frac{Ta^2}{2(C^2-3AG)^{\frac{1}{2}}}, \tag{138.5}$$

式中我們只写出分母在临界点变成 0 的项。

我們引入一个溫度 $T_0=T_0(P)$，在这个溫度，$C^2-3AG=0$。当 $P=P_{临}$ 时，T_0 显然与 $T_{临}$ 重合（$P_{临}$，$T_{临}$ 为临界点的压强和溫度）。把 C^2-3AG 按 $T-T_0$ 的冪次展开，于是第一項为

$$C^2-3AG=-3a_0G_0(T-T_0). \tag{138.6}$$

在临界点附近，$T_{临}(P)-T_0(P)$ 之差是一个第二級的小量；这是因

---

① 用 §§ 136—137 的理論来說，这个条件相当于 c_i 諸量的五次不变式不存在。

为，在 $T=T_{临}$ 时我們有 $A=A_{临}=0$，因而

$$T_{临}-T_0=-\frac{C^2}{3a_0G_0}, \tag{138.7}$$

当 $T_{临}=T_0$ 时，它按照 C 平方的方式趋向于 0。

把(138.6)代入(138.5)，我們得到

$$C_p=\left(\frac{T_{临}^2a_{临}^3}{12G_{临}}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{(T_0-T)^{\frac{1}{2}}} \tag{138.8}$$

(这个公式中的系数可以取在 $T_{临}$ 的值来代替在 T_0 的值，而保持同样的精确度)。于是我們看到：在临界点，对称較低一相的比热按 $(T_0-T)^{-\frac{1}{2}}$ 的方式趋向于无限大。

对于正在第二类相变曲綫上的諸状态，把 $A=0$ 代入(138.5)(或把(138.7)代入(138.5))，我們就有：

$$C_p^{(\mathrm{II})}=\frac{T_{临}a_{临}^2}{2C}. \tag{138.9}$$

因为 C 在临界点变成 0，所以它在邻区内正比于 $T-T_{临}$ (或 $P-P_{临}$)。

現在我們来确定对称較低的一相在第一类相变曲綫上的比热，但是仍旧是在临界点附近。在第一类相变中，状态的变化是不連續的，并且两相的平衡条件是：它們的热力势应当相等。因此在对称較低的一相，η 的值决定于条件

$$\Phi(\eta)=\Phi_0,$$

并且同时必須有 $\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}=0$ 的条件。由(138.1)代入这两个条件，我們求出方程式

$$A+C\eta^2+G\eta^4=0, \qquad A+2C\eta^2+3G\eta^4=0.$$

消去 A：

$$\eta^2=-\frac{C}{2G}, \tag{138.10}$$

把这个值代入原来两个方程式之一，我們求出：

$$4AG=C^2. \tag{138.11}$$

这个方程式所确定的是 P 沿着第一类相变曲綫作为 T 的函数。

直截把(138.11)代入(138.5)，就得到对称較低的一相沿着这条曲綫的比热：

$$C_p^{(I)}=\frac{T_{临}a_{临}^2}{|C|}. \tag{138.12}$$

与(138.9)式进行比較，就可以看出：在第一类相变曲綫上，比热比在第二类相变曲綫上距离临界点同样远处的值大一倍。

在第一类相变曲綫上从对称較低一相轉变到对称較高一相的潜热是：

$$q=T_{临}(S_0-S)=T_{临}a_{临}\eta^2=\frac{a_{临}T_{临}|C|}{2G_{临}}. \tag{138.13}$$

可以看到：乘积

$$qC_p^{(I)}=\frac{T_{临}^2a_{临}^3}{2G_{临}}$$

依賴于与(138.8)式相同的系数。

最后，我們来证明：第一类相变曲綫与第二类相变曲綫联結之处不发生扭折，也就是說，微商 $\frac{dT}{dP}$ 在临界点是連續的。在第二类相变曲綫上，我們有 $A(P,T)=0$，因此 $\frac{dT}{dP}$ 可以由条件 $dA=0$ 求出。另一方面，在第一类相变曲綫上，$\frac{dT}{dP}$ 决定于条件

$$2GdA+2AdG-CdC=0,$$

这个条件是把(138.11)进行微分而得到的。但是在临界点 $A=0$，$C=0$，因此我們看到：这两个条件在临界点是恒等的，这就证明了我們所作的論断。用同样的方式可以证明：二阶微商 $\frac{d^2T}{dP^2}$ 在临界点是有一个跃变的。

随着 C_p 的变成无限大，根据公式 (135.11)，微商 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 也变成无限大。至于 C_v 和 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 这两个量則在临界点只經历有限的跃变。

現在我們簡短地来討論一下两种物质的混合物的第二类相变。可以证明[①]：在这样一点附近的相图所具有的形状如图 64 所示（横坐标表示混合物的濃度 x，纵坐标表示溫度）。Ka 和 Kb 是第一类相变曲綫，Kc 是第二类相变曲綫。阴影区域 aKb 是两相并存的区域，在这两相中，I 相是对称較低的一相，II 相是对称較高的一相。K 点是临界点，曲綫 bK 以連續的方式轉变为 Kc。可以证明：混合物的比热 C_p 在临界点只經历有限的跃变。

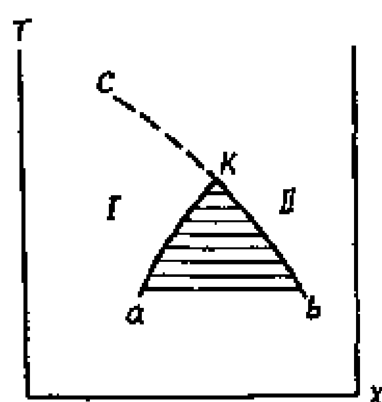


图 64

最后，我們来討論热力势展开式中的三次項不恒等于 0 的情形。在这种情形中，存在着連續相变点的条件是：在展开式(136.6)中，除了要求系数 $A(P,T)$ 变成 0 而外，还要求各三次不变式的系数 $B_\alpha(P,T)$ 也都变成 0。显然，这只有在只有一个三次不变式时才有可能；否则对于 P 和 T 两个未知数我們就会得到两个以上的方程式[②]。在只有一个三次不变式存在时，$A(P,T)=0$ 和 $B(P,T)=0$ 这两个方程式就确定出一对一对相应的 P，T 值，也就是說，連續相变发生在一些孤立的点上[③]。

① 参看 L. D. Landau, *Phys. Zft. Sowjet*, 11, 26 (1937).

② 大概总是可以证明（虽然我們还沒有能够以普遍形式来做到这一点）这样一个定理：根据这个定理，（对于空間群的不可約表象来讲，）三次不变式根本不可能比一个更多。

③ 有充分根据可以推測：对于液体和固态晶体之間的相变来讲，即使是这种孤立的連續相变点也是不可能的。

由于这些点是孤立点，所以它們必然以一定的方式处于第一类相变(在 P, T 平面中的)曲綫的交点上。前面已經提过：这种孤立的連續相变点在实驗上还不曾观測到，因此我們在这里不作詳細的討論，而只指出一些結果[①]。

最簡单的类型如图 65a 所示。I 相具有較高的对称，II 相和 III 相具有較低的对称；同时，II 相和 III 相的对称相同，所不同的只是两相的 η 的正、負号。在連續相变点(图 65 中的 O 点)，所有三相都变成恒等的。

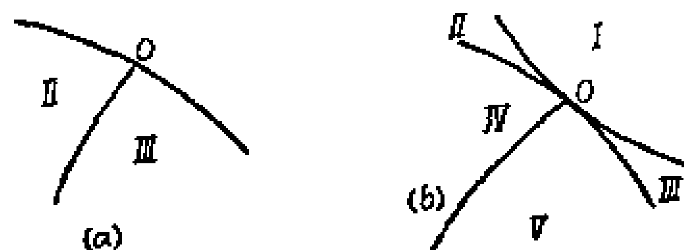


图 65

在更复杂的情形中，有两条(例如图 65b 中的情形)或更多的第一类相变曲綫在連續相变点相切。I 相是最对称的相，其余是对称較低的相；II 相和 III 相(以及 IV 相和 V 相)的对称相同，所不同的也只是两相的 η 的正、負号。

习 題

試求在溶液的第二类相变中，比热的跃变和溶解热的跃变之間的关系(Лифшиц, 1950)*。

解 每一溶质分子的溶解热定义为：

$$q=\frac{\partial W}{\partial n}-w_0',$$

式中 W 是溶液的焓，w_0' 是每一純溶质粒子的焓。因为 w_0' 与溶液中的相变

① 关于詳細的討論，参看 L. D. Landau 上引文献。

* 譯者注：Б. Н. Есельсон, В. Г. Лазарев, Е. М. Лифшиц, *ЖЭТФ*, 20, 748 (1950)。

无关，所以

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T}$$

(在这里我們应用了这一事实：在相变过程中，化学势 $\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n}$ 是連續的)。另一方面，如果我們沿着相变曲綫 $T_{临} = T_{临}(c)$ (在恒压下) 把方程式 $\Delta\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = 0$ (熵的連續性)进行微分，我們就求出

$$\frac{dT}{dc} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T} = 0.$$

因此所求的关系式为

$$N \Delta q = \frac{\Delta C_p}{T} \frac{dT}{dc}.$$

注意：在这里沒有对溶液的濃度 c 作任何假設。

第十五章 表面

§139. 表面張力

到現在为止，我們一直忽略掉由于不同物体之間存在着分界面而引起的效应①。因为随着物体大小(粒子数)的增加，表面效应的增加要比体积效应的增加慢得多，所以在只研究物体的体积性质的时候，忽略掉表面效应是完全可以成立的。但是，有一系列现象却直接与分界面的性质有关。

分界面的热力学性质完全由一个量（物体状态的函数）来表征，这个量由下述方式来定义。我們用 $\mathfrak{s}$ 来表示分界面的面积，并考虑这个面积改变一个无限小量 $d\mathfrak{s}$ 的可逆变化过程。在这个过程中所耗費的功显然正比于 $d\mathfrak{s}$，也就是說，可以写成形式

$$dR=\alpha d\mathfrak{s}. \tag{139.1}$$

这样定义的 α 这个量就是分界面的基本特性，称为表面張力系数。

公式（139.1）与物体体积可逆变化过程时所作的功的公式 $dR=-PdV$ 完全对应。因此可以說：α 对于表面所起的作用正如压强对于体积所起的作用一样。特别是，很容易证明：作用到分界面任何区域的边界圍綫单位长度上的力，其数量就等于 α，而方向是沿着圍綫的內法綫与表面相切。

α 是一个正量就是指的这种情形。实际上它一定总是正的，这可以用下列方式直接证明。假如 $\alpha<0$，那末作用到表面的边界圍綫上的力，其方向就会沿着圍綫的外法綫，亦即势必会把表面

① 实际上，相互接触的两相是被一层很薄的过渡层分隔开来的；因为我們不討論它的結构，所以可以把它看成是一个几何表面。

“拉”开来；換句話說，两相間的分界面势必会无限制地增长，亦即相根本不会存在，因为它們会混合起来。反之，当$\alpha>0$时，分界面的面积势必取最小可能（在两相的給定体积下）值。因此举例来說，如果一个各向同性相被浸到另一相中去，那末它所取的形状就是球状（当然，我們在这里忽略了外場——重力場——的作用）。

現在我們比較詳細地来考虑同一純物质的两个各向同性相——液体和蒸气——之間的分界面。首先应当指出下述情况。只有当两相处于相互平衡、并且在它們之間有一稳定的分界面时，才能談到α这个量。換句話說，表面張力系数只有在相平衡曲綫上才有意义。但是沿着这条（对于純物质的两相的）曲綫，P和T是由一定的函数关系联系起来的。因此α不是两个自变量的函数，而只是一个自变量的函数。

在临界点，液相和气相变为恒等，它們之間的分界面不再存在，因而α必然变成0。α趋向于0所遵循的規律到現在尙未发現①。

可以把对应态定律（§82）定性地应用于液体及其蒸气之間的表面張力問題上。由临界溫度和压强可以构成一个量綱为尔格/厘米^{2}的量，根据对应态定律的精神，可以預料到：α与这个量的无量綱比值将是对比溫度$\frac{T}{T_{临}}$的一个普适函数：

$$\frac{\alpha}{(kT_{临}P_{临}^2)^{\frac{1}{3}}}=f\left(\frac{T}{T_{临}}\right). \tag{139.2}$$

在不考虑表面效应的情形下，由（同一物质的）两相所构成的

① 通常所证明的規律$\alpha\propto(T_{临}-T)^{3/2}$是根据热力学理論得出的定律。它的推导的基础是考虑在两相間的过渡层中物质密度的变化进程，而沒有考虑在层中各个小区域内物质的起伏位移。但是在临界点附近，可以证明：这些起伏（比起层的厚度来）是很大的，因而推导上述定律所根据的过渡层結构的图画就完全失去意义了。

系統，当整个系統的体积給定为V时，其热力学恒等式具有形式$dE=TdS+\mu dN$（在平衡状态，两相的溫度T和化学势μ都各相等，正因为这样，所以才可能对整个系統立刻写出这个恒等式）。但是当考虑到分界面的存在时，显然还必須把(139.1)式加到这个恒等式的右边：

$$dE=TdS+\mu dN+\alpha d\mathfrak{S}. \tag{139.3}$$

但是作为基本热力学量，更方便的不是选择能量，而是选择热力势Ω，这个量是相对于自变量T, μ（以及体积V）的热力势。在这里所給定的情形下，其所以用这个量比較方便，是由于T和μ这两个量在两相中具有相同值的緣故（至于压强則在考虑表面效应以后一般来讲是不一致的——参看§141）。对于Ω来讲，热力学恒等式（仍旧是在$V=$常数下）是

$$d\Omega=-SdT-Nd\mu+\alpha d\mathfrak{S}. \tag{139.4}$$

我們所考虑的系統的热力学量（例如E, Ω, S等等）可以表示成两部分——“体积的”和“表面的”——之和。但是这样的划分并不是唯一的，因为每一相中粒子数的确定只能精确到两相之間过渡层中粒子数的数量級；对于每一相的体积来讲，情况是相同的。但是这种不确定程度正好与我們所感兴趣的表面效应同数量級。为了要使得这种划分成为唯一的，可以让它遵从下述的、自然的条件：两相的体积V_1和V_2是这样来决定的：除了等式$V_1+V_2=V$（式中V是系統的总体积）以外，还有一个等式成立：

$$n_1V_1+n_2V_2=N,$$

式中N是系統中的粒子总数，而$n_1=n_1(\mu, T)$和$n_2=n_2(\mu, T)$是每一相（当作沒有边界的来考虑）中粒子数的体积密度。

这两个等式确定了体积V_1, V_2（以及粒子数$N_1=n_1V_1$, $N_2=n_2V_2$）的选擇，从而也就确定了所有其它热力学量体积部分的值。我們把体积部分用角标0来指示，而表面部分用角标s来指

示；对于粒子数来說，根据我們在上面所采取的定义，$N_s=0$。

由(139.4)，在恒定的T和μ下(因而也就是在恒定的α下)，我們有$d\Omega=\alpha d\mathfrak{s}$；所以显然$\Omega_s=\alpha\mathfrak{s}$。因此

$$\Omega=\Omega_0+\alpha\mathfrak{s}. \tag{139.5}$$

因为熵$S=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mu,\mathfrak{s}}$，所以它的表面部分为①

$$S_s=-\frac{\partial\Omega_s}{\partial T}=-\mathfrak{s}\frac{d\alpha}{dT}. \tag{139.6}$$

其次，我們来求表面自由能；因为$F=\Omega+N\mu$，而$N_s=0$，所以

$$F_s=\alpha\mathfrak{s}. \tag{139.7}$$

表面能为

$$E_s=F_s+TS_s=\left(\alpha-T\frac{d\alpha}{dT}\right)\mathfrak{s}. \tag{139.8}$$

在表面积从$\mathfrak{s}_1$变到$\mathfrak{s}_2$的可逆等溫变化过程中，所吸收的热量等于

$$Q=T(S_{s2}-S_{s1})=-T\frac{d\alpha}{dT}(\mathfrak{s}_2-\mathfrak{s}_1). \tag{139.9}$$

在这个过程中，热量Q和功$R=\alpha(\mathfrak{s}_2-\mathfrak{s}_1)$之和等于能量的改变$E_{s2}-E_{s1}$，这正是应当如此的。

习 題

試求液态氦的表面張力在低溫下的溫度依賴关系(K. R. Atkins, 1953)。

---

① 系数α是仅仅一个自变量的函数；对于这样的函数来說，对μ和对T的偏微商这种观念本身是沒有意义的。但是因为我們假設了

$$N_s=-\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_T=0,$$

所以我們可以形式地令$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T=0$；显然，在这些条件下，成立

$$\frac{d\alpha}{dT}=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\mu,$$

这正是我們在表面熵的表达式(139.6)中所利用的。

解 我們用(61.1)式來計算自由能的表面部分 $F_s=\alpha s$，在該式中，ω_a 諸頻率現在应当理解为液体表面的振动頻率。在二維的情形中，乘入一个因子 $\frac{s(2\pi f df)}{(2\pi)^2}$，就把求和变换成积分。进行分部积分以后，我們求出

$$F_s=s\alpha_0+s\frac{kT}{2\pi}\int\ln\left(1-e^{\frac{-\hbar\omega}{kT}}\right)fdf=s\alpha_0-s\frac{\hbar}{4\pi}\int\frac{f^2d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$$

(α_0 为在 $T=0$ 时的表面張力)。在足够低的温度下，只有低頻的諸振动是重要的，这些振动相当于小的 f (长波)。但是这样的长波就是流体力学的毛細波①，对于这种波，

$$\omega^2=\frac{\alpha}{\rho}f^3\cong\frac{\alpha_0}{\rho}f^3$$

(ρ 是液体的密度)。因此

$$\alpha=\alpha_0-\frac{\hbar}{4\pi}\left(\frac{\rho}{\alpha_0}\right)^{2/3}\int_0^\infty\frac{\omega^{4/3}d\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}.$$

因为积分收斂得很快，所以允許我們把上限換成∞。积分可以用第 204 頁上的底注所給出的方法求出，于是最后我們得到

$$\alpha=\alpha_0-\frac{(kT)^{7/3}}{4\pi\hbar^{4/3}}\left(\frac{\rho}{\alpha}\right)^{2/3}\Gamma\left(\frac{7}{3}\right)\zeta\left(\frac{7}{3}\right)=\alpha_0-0.13\frac{(kT)^{7/3}}{\hbar^{4/3}}\left(\frac{\rho}{\alpha}\right)^{2/3}.$$

§ 140. 晶体的表面張力

各向异性体——晶体②——在它的不同的界面上有不同的表面張力α；可以說：表面張力是界面方向(即它的密勒指数)的函数。这个函数具有相当特殊的性质。一方面，如果两个晶面具有任意接近的方向，那末它們的 α 值之差也任意地小，亦即表面張力可以表示为界面方向的連續函数。但是另一方面，又可以证明：这个函

① 参看本教程第六卷“流体力学”，§ 61。这里的推导只适用于液态 He^4，并且只适用于温度低到整个液体都可以认为是超流体的情形。在费密液体(液态 He^3)中，这种类型的毛細波是不存在的，这是因为粘滞性随着 $T\to0$ 而无限增加的緣故。

② 我們所考虑的是晶体同气体或液体的边界上的表面張力。

应当注意：到現在为止，还不知道任何一种晶体的表面張力的可靠实驗測量数据；对它进行測量的困难原因在于：表面張力对固体中所发生的現象影响很小。

数在任何一点都沒有确定的微商。例如，如果我們考虑相交于同一直綫的一族晶面(設 φ 为圍繞这根直綫的旋轉角，并由它来确定晶面的方向)，那末我們就会发現：函数 $\alpha=\alpha(\varphi)$ 对于每一个 φ 值具有两个不同的微商：在 φ 增加的方向与在 φ 减小的方向不同①。

假定我們已經知道表面張力作为界面方向的函数。于是就发生这样的問題：怎样借助于这个函数来确定晶体的平衡外形；应当强調一下：在通常条件下所观察到的外形决定于晶体的生长条件，因而絕不是平衡外形。平衡外形决定于热力势 Ω 为极小值的条件(在給定的 T，μ 和晶体体积 V 之下)，或者决定于它的表面部分 Ω_s 为极小值的条件，結果也一样。Ω 的表面部分等于

$$\Omega_s=\oint\alpha d\mathfrak{s},$$

其中积分遍及晶体的整个表面(对于各向同性的物体来讲，$\alpha=$常数，$\Omega=\alpha\mathfrak{s}$，因而平衡外形直截决定于总面积 $\mathfrak{s}$ 为极小值的条件，亦即平衡外形是一个球)。

設 $z=z(x,y)$是晶体表面的方程式，我們引入符号

$$p=\frac{\partial z}{\partial x},\quad q=\frac{\partial z}{\partial y},$$

这两个微商确定表面在它每一点的方向；α 可以表示为它們的函数形式：$\alpha=\alpha(p,q)$。平衡外形决定于条件

$$\int\alpha(p,q)\sqrt{1+p^2+q^2}\,dxdy=\text{极小值},\tag{140.1}$$

同时有附加条件

$$\int z dxdy=\text{常数}\tag{140.2}$$

① 关于詳細的討論参看 Л. Д. Ландау, "О равновесной форме кристаллов", *Сборник статей посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе*(Изд. АН СССР, 1950)。

(体积为常数)。这个变分問題导致微分方程

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial p}+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial q}=2\lambda, \tag{140.3}$$

式中引入了符号

$$f(p, q)=\alpha(p, q)\sqrt{1+p^2+q^2}, \tag{140.4}$$

而 $\lambda=$ 常数。

其次，根据定义，我們有 $dz=pdx+qdy$; 引入輔助函数

$$\zeta=px+qy-z, \tag{140.5}$$

我們有 $d\zeta=xdp+ydq$, 即

$$x=\frac{\partial\zeta}{\partial p},\quad y=\frac{\partial\zeta}{\partial q}, \tag{140.6}$$

在这里 ζ 被看成是 p 和 q 的函数。把(140.3)中相对于 x 和 y 的微商改写成雅科僤式的形式，把該式两边乘以$\frac{\partial(x, y)}{\partial(p, q)}$,并利用(140.6)式，我們就得到方程式

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial\zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}+\frac{\partial\left(\frac{\partial\zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}=2\lambda\frac{\partial\left(\frac{\partial\zeta}{\partial p}, \frac{\partial\zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}.$$

这个方程式的积分为

$$f=\lambda\zeta=\lambda(px+qy-z),$$

即

$$z=\frac{1}{\lambda}\left(p\frac{\partial f}{\partial p}+q\frac{\partial f}{\partial q}-f\right). \tag{140.7}$$

但是这个方程式并不是别的，而就是

$$px+qy-z=\frac{1}{\lambda}\alpha(p, q)\sqrt{1+p^2+q^2} \tag{140.8}$$

这一族平面的包迹面(式中 p, q 起着参量的作用)。

上面所得到的結果，可以用下述几何作图的形式来表述。在自坐标原点引出的每一根矢徑上，我們都截下一段綫段，其长度正

比于 $\alpha(p, q)$，其中 p, q 决定矢徑的方向①。通过每一个这种綫段的頂端作一与該綫段垂直的平面；这些平面的包迹就給出晶体的外形。这个定則称为烏耳夫定則(G. V. Wulf, 1901)*。

可以证明(参看第 576 頁上所引文献)：由于在这一节开始时所提到的函数 α 的特殊性质，由这个定則所确定的晶体平衡外形，包含一系列相当于密勒指数不大的晶面的平面面积。这些平面面积的大小随着密勒指数的增加而迅速减小。这必然使得晶体的平衡外形实际上只由为数不多的一些平面面积所构成，但是它們并不以显著的角度相交，而是由弯曲的表面联結起来。

§ 141. 表面压强

相互接触的两相的压强应当相等，我們在論证这个条件的时候（§ 77），其根据是令两相彼此作用的力在整个接触表面上都相等。但是，在这种情形下也像其它情形一样，是完全忽略掉表面效应的。然而很明显，如果两相的分界面不是平面，那末当它位移时，一般来讲，它的面积就会发生变化，因而能量也发生变化。换句話說，两相之間如果有弯曲的分界面存在，就会导致附加力的出现，这种附加力与这个分界面的性质有关。結果两相的压强就会彼此不相等；它們之差称为表面压强。

因此，相平衡条件现在只要求它們的溫度相等和化学势相等。由于这个緣故，在計算表面压强时，所必須考虑的量自然就是相对于这两个变量的热力势，即热力势 Ω。

我們来考虑各向同性的两相(两种液体或液体和蒸气)，并設它們的压强和体积各为 P_1, V_1 和 P_2, V_2。于是整个系統的热力势 Ω 的体积部分等于 $\Omega_0=-P_1V_1-P_2V_2$，因为每一相的 Ω 各等于

① 矢徑的三个方向余弦各正比于 $p, q, -1$。

* 譯者注：G. V. Wulf, *Z. Krist.*, 34, 449(1901).

$-P_1V_1$ 和 $-P_2V_2$。以此代入(139.5)，我們得到:

$$\Omega=-P_1V_1-P_2V_2+\alpha\mathfrak{s}. \qquad (141.1)$$

在熱力学平衡状态，在恒定的溫度、化学势和体积(V_1+V_2)下，系統的热力势Ω相对于分界面的位移来說应当具有极小值；換句話說，在附加条件

$$T=\text{常数}, \quad \mu=\text{常数}, \quad V_1+V_2=\text{常数}$$

之下，$d\Omega$ 应当$=0$。

微分 $d\Omega$ 可以由(141.1)式求出。这时应当考虑到：P_1 和 P_2 是彼此处于平衡的两相的压强；它們滿足方程式 $\mu_1(P_1,T)=\mu_2(P_2,T)=\mu$，其中 μ 为两相化学势的共同值。因此 P_1 和 P_2 可以看成是T和μ的函数。但是我們所要求的是Ω在恒定的T和μ下为极小值的条件；因而，在把Ω进行微分时，P_1, P_2 以及 α 都应当认为是常数。因此我們求出

$$d\Omega=-P_1dV_1-P_2dV_2+\alpha d\mathfrak{s},$$

式中 dV_1，dV_2 和 $d\mathfrak{s}$ 各为相应的各量在表面作无限小位移时的改变。因为总体积应当为常数，即 $dV_1=-dV_2$，所以

$$d\Omega=-dV_1(P_1-P_2)+\alpha d\mathfrak{s}=0,$$

即

$$P_1-P_2=\alpha\frac{d\mathfrak{s}}{dV_1}. \qquad (141.2)$$

在微分几何中可以证明：微商

$$\frac{d\mathfrak{s}}{dV_1}=\frac{1}{r}+\frac{1}{r'},$$

式中 r 和 r' 是分界面在它的給定一点的主曲率半徑（r 和 r' 在这个公式中是以指向第一相內部为正的）。把这个式子代入(141.2)，我們就求出:

$$P_1-P_2=\alpha\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right). \qquad (141.3)$$

这个公式(称为拉普拉斯公式)所确定的是在两相之間分界面的任何一点上两相中的压强之差。在分界面为平面的情形下(r 和 r' 无限大),两相中的压强相等。

如果第一相是浸在第二相中的一个球体(蒸气中的液滴或液体中的气泡),那末分界面就是一个球面,因而它的两个主曲率半徑相等,并且在所有各点都具有相同值(等于球的半徑 r)。于是公式(141.3)具有形式

$$P_1-P_2=\frac{2\alpha}{r}. \qquad (141.4)$$

这个公式也可以直接从(141.2)推导出来,只要考虑到:在这种情况下,$\mathfrak{s}=4\pi r^2$, $V=\frac{4}{3}\pi r^3$, 因而 $d\mathfrak{s}=8\pi r dr$, $dV=4\pi r^2 dr$, 因此

$$\frac{d\mathfrak{s}}{dV}=\frac{2}{r}.$$

上面所得到的这些公式都只确定两相中的压强之差;現在我們来分别計算每一相中的压强。假如两相之間的分界面是平面,那末两相的压强就会彼此相等。我們用 P_0 来代表它們在这种情形(在給定溫度下)的共同值,并且引入 $\delta P_1=P_1-P_0$ 和 $\delta P_2=$ $=P_2-P_0$ 这两个量,即两相的压强由于分界面弯曲而引起的改变。

設 μ_1 和 μ_2 为两相的化学势。因为两相彼此处于平衡,所以在分界面的任何形状下都有 $\mu_1=\mu_2$。把这个等式在恒定溫度下相对于表面曲率进行微分,我們求出:

$$v_1\delta P_1-v_2\delta P_2=0 \qquad (141.5)$$

(参看(24.12))。在这里压强的改变 δP_1 和 δP_2 假定为很小(由于表面效应不大,这是成立的);v_1 和 v_2 是第一相和第二相的分子体积。我們来考虑分界面为球面(第一相为球状)的情形,利用公

式(141. 4)，我們把它改写成形式

$$\delta P_1-\delta P_2=\frac{2\alpha}{r}.$$

由上面得到的两个方程式，我們确定出 δP_1 和 δP_2 各为:

$$\delta P_1=\frac{2\alpha}{r}\frac{v_2}{v_2-v_1},\quad \delta P_2=\frac{2\alpha}{r}\frac{v_1}{v_2-v_1}. \tag{141. 6}$$

对于蒸气中的液滴，我們有: $v_1\ll v_2$; 把蒸气看成是理想气体，我們就得出它的分子体积为 $v_2=\frac{kT}{P_2}\cong\frac{kT}{P_0}$，因而結果由(141. 6)得到:

$$\delta P_{液}=\frac{2\alpha}{r},\quad \delta P_{气}=\frac{2v_{液}\alpha}{rkT}P_0 \tag{141. 7}$$

(为了明显起見，我們把角标写成“液”和“气”以代替 1 和 2)。由此可見，液滴上的蒸气压随着液滴半徑的增加而降低，而趋向于它在平面的液体表面上的值。

类似地，对于液体中的气泡，也可以求出与(141. 7)相同的結果，所不同的只是符号相反。

§ 142. 溶液的表面張力

現在我們来考虑液态溶液和气相(任何气体及其在液体中的溶液、溶液及其蒸气等等)之間的分界面。

像在 § 139 中一样，我們把所考虑的系統的所有热力学量都划分为体积部分和表面部分; 划分的方法由溶剂的体积和粒子数的条件 $V=V_1+V_2$ 和 $N=N_1+N_2$ 来决定。换句話說，系統的整个体积 V 全部划分到两相中去，因此，把 V_1 和 V_2 各乘以相应的溶剂粒子数的体积密度后，它們之和就正好等于系統中的溶剂粒子总数 N。因此根据这个定义，表面部分 $N_s=0$。

像其它的量一样，被溶质的粒子数也可以表示成两部分之和的形式: $n=n_0+n_s$。可以說: n_0 就好像是被溶质在体积 V_1 和 V_2

中的含量，而它在这两个体积中各以恒定的濃度(等于相应的溶液的体积濃度)分布。这样来定义的粒子数 n_0 可能大于、也可能小于被溶质粒子的实际总数 n。如果 $n_s=n-n_0>0$，那末这就意味着：被溶质以較高的濃度积累在表面层中(称为正吸附)。如果 $n_s<0$，那末这就意味着：被溶质在表面层中的濃度低于体积濃度(称为負吸附)。

溶液的表面張力系数已不再是一个自变量的函数，而是两个自变量的函数。因为热力势 Ω 相对于化学势的微商(取相反符号)給出相应的粒子数，所以把 $\Omega_s=\alpha\mathfrak{s}$ 相对于被溶质的化学势 μ' 进行微分，就可以得到 n_s①：

$$n_s=-\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu'}=-\mathfrak{s}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\right)_T. \qquad (142.1)$$

我們假設：气相的压强是如此之小，以致于它对液相性质的影响可以忽略不計。公式(142.1)中 α 的微商原来应当在給定溫度下沿着相平衡曲綫来取，这样一来，就可以用在恒定(等于0的)压强(和恒定的 T)下取的微商来代替。把 α 考虑为溫度和溶液濃度 c 的函数，就可以把(142.1)式写成形式

$$n_s=-\mathfrak{s}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T\left(\frac{\partial c}{\partial\mu'}\right)_{T,P}. \qquad (142.2)$$

但是根据热力学不等式(95.7)，微商 $\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{T,P}$ 总是正的。因此由

① 系数 α 現在是两个自变量(例如 μ' 和 T)的函数；而微商 $\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu'}$ 应当在 T 和溶剂的化学势 μ 都为恒定的条件下来取。但是我們所采用的条件是：

$$N_s=-\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_{\mu',T}=0,$$

这意味着：我們可以形式地令 $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_{\mu',T}=0$，因此就有可能写成等式(142.1)(参看第574頁上的底注)。

(142.2)得出：n_s 和$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T$具有相反的符号。这意味着：如果被溶质的作用是提高表面張力（α 随着溶液濃度的增加而增长），那末它就被負吸附。而降低表面張力的物质则被正吸附。

如果溶液很弱，那末被溶质的化学势具有 $\mu'=kT\ln c+\psi(P,T)$的形式(参看(85.6))，把这个式子代入(142.2)，我們求出：

$$n_s=-\mathfrak{s}\frac{c}{kT}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T. \tag{142.3}$$

对于(压强为 P 的)气体吸附到液体表面上的情形，可以得到类似的公式(根据(88.3))：

$$n_s=-\mathfrak{s}\frac{P}{kT}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T. \tag{142.4}$$

如果不仅溶液很弱，而且来自溶液的吸附也很弱，那末可以把 α 按照 c 的冪次展开成級数，而近似地写成：

$$\alpha=\alpha_0+\alpha_1 c,$$

式中 α_0 是在純溶剂两相的分界面上的表面張力。于是由 (142.3) 我們求出：

$$\alpha_1=-\frac{n_s kT}{\mathfrak{s}c},$$

因此

$$\alpha-\alpha_0=-\frac{n_s kT}{\mathfrak{s}}. \tag{142.5}$$

可以注意到：这个公式与滲透压的范托夫公式在形式上相似(表面积在这里起着体积的作用)。

§143. 强电解质溶液的表面張力

液体中由于溶解了强电解质而引起表面張力的变化，这个問題在弱溶液的情形可以以普遍的形式来解决 (Onsager, Samaras,

1934)*。

我們用 $w_a(x)$ 来代表一个 a 类离子当它与表面的距离为 x 时由于表面的存在而引起的附加能量(当 $x\to\infty$ 时，$w_a(x)$ 趋向于 0)。在表面附近的离子濃度不同于溶液体积内的离子濃度 c_a，前者等于后者乘一因子

$$e^{-\frac{w_a}{kT}}\cong 1-\frac{w_a}{kT}.$$

因此表面对液体中这种离子总数的貢献为

$$n_{as}=-\frac{\mathfrak{s}c_a}{vkT}\int_0^\infty w_a dx \tag{143.1}$$

(v 是溶剂的分子体积)。

在有几种被溶质粒子同时存在时，(142.1)式以

$$\mathfrak{s}d\alpha=-\sum_a n_{as}d\mu'_a \tag{143.2}$$

的形式出現；对于稀溶液来說，$\mu'_a=kT\ln c_a+\psi_a$，因此

$$\mathfrak{s}d\alpha=-kT\sum_a\frac{n_{as}}{c_a}dc_a. \tag{143.3}$$

把(143.1)代入上式，我們得到

$$d\alpha=\frac{1}{v}\sum_a dc_a\int_0^\infty w_a dx. \tag{143.4}$$

由进一步的研究可以看出，上式中各积分的主要貢献来自比分子間距离大得多、而比德拜-休克耳半徑$\frac{1}{\kappa}$小得多的 x 距离。

能量 w_a 由两部分构成：

$$w_a=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon(\varepsilon+1)}\frac{e^2z_a^2}{4x}+ez_a\varphi(x). \tag{143.5}$$

第一項所代表的能量是由作用到电荷 ez_a 上的所謂"像力"所引起

* 譯者注：L. Onsager, N. T. Samaras, *J. Chem. Phys.*, **2**, 528(1934)。

的(这个电荷被放在介电常数为 ε 的媒质中,与媒质表面的距离为 x)。由于成立不等式 $x\ll\frac{1}{\kappa}$,电荷 ez_a 周圍离子云的屏蔽作用不影响这个能量。在第二项中,$\varphi(x)$代表溶液中其它离子所产生的势場由于表面的存在而发生的改变。但是这一項貢献对于現在的目的来讲并不重要,因为溶液是电性中和的$\left(\sum_a c_a z_a=0,\ 因而\ \sum_a z_a dc_a=0\right)$,所以当我們把(143.5)代入(143.4)时,这一項都抵消掉了。

因此,如果我們把(143.5)代入(143.4),并进行积分,就求出:

$$d\alpha=\frac{(\varepsilon-1)e^2}{4\varepsilon(\varepsilon+1)v}\sum_a \ln\frac{1}{a_a\kappa}d(z_a^2c_a).$$

积分在上、下限按对数規律发散,这就证实了上述关于积分范圍的論述。我們在这里取作积分上限的自然是屏蔽半徑$\frac{1}{\kappa}$,取作积分下限的是一个数量級为原子綫度的距离 a_a(对于不同类型的离子有不同的值)。如果我們記得:κ^2 正比于$\sum z_a^2 c_a$(参看(74.8)),那末我們就看到:我們所得到的这个式子是一个全微分,因而可以直截进行积分,其結果为:

$$\alpha-\alpha_0=\frac{(\varepsilon-1)e^2}{8\varepsilon(\varepsilon+1)v}\sum_a c_a z_a^2 \ln\frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2},\qquad(143.6)$$

其中 α_0 是純溶剂的表面張力,λ_a 是无量綱常数。

这就是我們在这一节开始时所提出的問題的解答。我們看到:溶入电解质以后,表面張力增加。

§144. 吸附

吸附这个名詞的狹义理解是指这种情形:被溶质差不多完全

只积聚在凝聚相(吸附剂)的表面[1]，而几乎不穿透到它的体积内部去。这样形成的“吸附膜”可以用一个“表面濃度”γ来表征，它的定义是单位表面积上被吸附物质的粒子数。如果吸附是从压强很小的气体发生的，那末濃度γ应当与压强成正比[2]。当压强很大时，γ的上升变慢，而趋向于一个极限值，这相当于形成一层所謂单分子膜，被吸附物质的分子很稠密地分布在上面。

設μ'是被吸附物质的化学势。用§95中对于体积溶液所用过的同样方法，对于吸附我們可以得到热力学不等式

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right)_T > 0, \tag{144.1}$$

这与不等式(95.7)完全类似。另一方面，由(142.1)我們有：

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'}\right)_T = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'}\right)_T, \tag{144.2}$$

由于不等式(144.1)，由此得出：

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T < 0, \tag{144.3}$$

即表面張力随着表面濃度的增加而降低。

我們假設：吸附是从被吸附物质的飽和蒸气发生的。这样的蒸气(在給定的溫度下)具有完全确定的化学势值，等于这种物质液相的化学势$\mu_{液}$。濃度γ应当这样来确定：以使得吸附膜的化学势μ'就等于这个$\mu_{液}$的值。这时可能有两种情形。一种情形是：在濃度γ达到某个有限值时，μ'就达到与$\mu_{液}$相等，因此这时所形成的吸附膜与非飽和蒸气吸附所形成的吸附膜同一类型。另一种情形是：$\mu_{液}$是吸附膜的化学势μ'的极限值，μ'单調地上升，只有当$\gamma \to \infty$的极限时μ'才能达到$\mu_{液}$；在物理上这意味着：在吸附剂

[1] 为了确定起見，我們所考慮的是从气相发生的吸附。

[2] 但是这个规則对于在固体表面上的吸附实际上并不满足，因为事实上这个表面总是有一些不均匀的。

表面上必然形成宏观厚度的一层液态被吸附物质，以致于饱和蒸气同它自己的液相直接接触。这种情形相当于所謂完全潤湿的情形：被吸附物質完全潤湿了吸附剂的表面。

为了形成吸附膜所必須做的极小功，等于热力势Ω的相应的改变：

$$R_{\min}=\mathfrak{S}(\alpha-\alpha_0), \tag{144.4}$$

式中 α_0 是純净表面上的表面張力。由此我們根据(89.4)求出吸附热

$$Q=-\mathfrak{S}T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\alpha-\alpha_0}{T}\right)_P. \tag{144.5}$$

吸附膜可以看成是一种特殊的"二維"热力学系統，它可以是各向同性的，也可以是各向导性的，虽則体积的两相是各向同性的①。因此就发生薄膜有哪些可能对称类型的問題。

假如也像通常的固态晶体一样而有"固晶态的"薄膜，那末在这种薄膜中，原子就会規則地排列在一个二維(平面)晶格的格点上。这种位形也就可以用一个二維"密度函数" $\rho(x, y)$ 来描述(参看§125)。但是，如果用类似于§125中对三維情形所进行的研究来研究这种情形，就会发現：这样的晶格是不可能存在的，因为由于热起伏的緣故，它一定会"散布"开来(因此唯一的可能性是 $\rho=$ 常数)。其原因在于：虽然确定均方起伏位移的积分与三維晶格情形的(125.2)式具有同样形式：

$$\overline{u^2}\sim kT\iint\frac{df_x df_y}{\varphi_{\text{II}}(f_x, f_y)},$$

---

① 我們在这里所考慮的是在液体表面上的吸附；至于在固体表面上的吸附，就这里的討論来讲，是沒有兴趣的，因为上面已經提到，在固体表面上事实上总是有一些不均匀性。

应当指出：在同一純物质的各向同性的两相(液态和蒸气)之間，这种各向异性的分界面原則上是可能存在的。

但是在二維的情形中，这样的积分在波矢 f 的值很小时是以对数的形式发散的。

虽然如此，但是为了避免誤解起見，必須作下述的保留条件。上述討論只是证明了：当系統的大小(面积)无限制地增大时①，起伏形变才变成无限大(而三維晶格的特点正好是：即使当系統无限增大时，这些起伏形变也仍旧保持有限(參看(125.2)式))。但是事实上，薄膜的大小可以大到相当程度，而起伏还保持很小。在这样的情况下，有限大小的薄膜实际上是有可能呈現"固晶态的"性质的，因而也就可以把它当作二維晶格来处理。

但是就严格的意义来讲，如果把二維薄膜考虑为一个无限結构，那末这时只能討論不同分子(当其中的一个分子具有給定位置时)的位形之間的相关性的对称。在这种意义下，各向异性薄膜是三維液态晶体(參看§126)的二維的类似情形。与此相应，薄膜的对称类型应当按照点群(对称面和对称軸的各种組合)来分类。这时，圍繞对称軸的旋轉和相对于对称面的反映自然应当使薄膜的平面与它本身重合，并且使两相(薄膜是它們的分界面)的相互位置也保持不变，后一个要求意味着：对称面不可能同薄膜的平面重合。因此，薄膜只可能具备与它的平面垂直的对称軸和通过这根軸的对称面。換句話說，薄膜的全部可能对称类型就是点群 C_n 和 C_{nv}。

像三維物体的情形一样，在二維薄膜中也可能存在不同的相，它們之間的轉变可以以第一类相变的方式来实现，也可以以第二类相变的方式来实現。

第一类相变可以在任何两相——对称不同的两相、或者对称相同的两相——之間发生(包括气态-液态相变类型的各向同性两

① 这时允許我們考虑波矢 f 不論多么小的值。

相之間的相变)。薄膜两相之間的平衡条件除了要求它們的溫度相等和化学势相等以外，还要求它們的表面張力相等。后一个条件相当于在体积的两相的情形中压强相等的条件，它所表示的要求也就是：两相彼此作用的力应当相互抵消。

但是第二类相变只可能在对称不同的两相之間发生。第二类相变的意思我們仍旧是指系統(薄膜)的状态連續变化的相变。但是与三維情形不同，我們不可能断言：热力学量的一次微商(压縮系数、热膨脹系数等)在相变点經历一个有限的跃变；实际上，它們在相变点具有对数型的奇异性(参看 § 135 末尾)。

§ 145. 接触角

我們来考虑三种物体——固体、液体和气体(或者固体和两种液体)——的接触；把它們各以角标 1, 2 和 3 来区别，于是我們可以把它們界面上的表面張力表示为 $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$(图 66)。

作用到这三个物体的接触綫上的是三个表面張力的力，每一个力的方向朝着相应的两个物体的分界面的內部。我們用 θ 来代表液体表面和固体平面表面之間的角度，称为接触角。这个角度的值决定于力学平衡条件：三个表面張力的合力应当沒有沿着固体表面的分量：

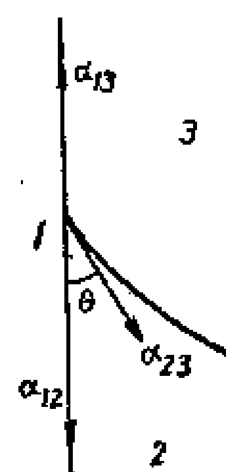


图 66

$$\alpha_{13}=\alpha_{12}+\alpha_{23}\cos\theta,$$

由此得出

$$\cos\theta=\frac{\alpha_{13}-\alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \tag{145.1}$$

如果 $\alpha_{13}>\alpha_{12}$，亦即气体和固体之間的表面張力大于固体和液体之間的表面張力，那末 $\cos\theta>0$，因而接触角是銳角(如图 66 所

示)。如果 $\alpha_{13}<\alpha_{12}$, 那末接触角是鈍角。

由(145.1)式可以看出：在任何实际情况的稳定接触下，应当滿足不等式

$$|\alpha_{13}-\alpha_{12}|\leqslant\alpha_{23}; \qquad (145.2)$$

否则平衡条件就会使得 θ 角的值为虚数而沒有意义。另一方面，如果我們把 α_{12}, α_{13}, α_{23} 各理解为每一对物体分别存在而沒有第三个物体时相应的表面張力系数值，那末条件 (145.2) 完全有可能不被滿足。但是实际上应当注意到：当三种不同的物质相互接触时，在它們每两种的分界面上，一般来讲，有可能形成第三种物质的吸附膜，从而降低了表面張力。結果所得到的各 α 系数总是滿足不等式(145.2)的，因而这样的吸附一定会发生，否则这个不等式就不被滿足。

如果液体完全潤湿了固体表面[①]，那末在固体表面上所形成的不是吸附膜，而是宏观厚度的液体层(参看 § 144)。結果，气体将到处与同一液体接触，而固体和气体之間的表面張力根本不用考虑。力学平衡条件就直截給出 $\cos\theta=1$, 即接触角等于 0。

如果相互接触的三个物体中沒有一个是固体，而是一个液滴(图 67 中的 3)在另一种与气体(2)接触的液体(1)的表面上，那末

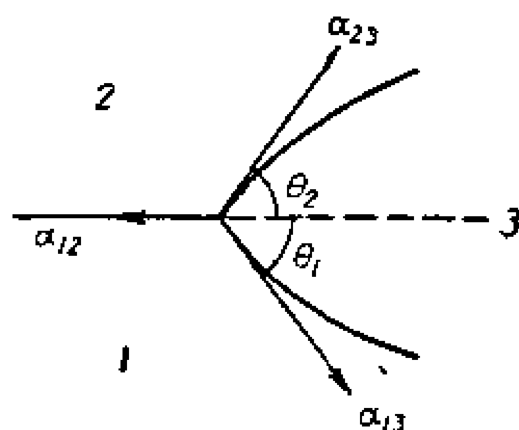


图 67.

① 这时对于三种純物质各对之間的表面張力总是成立不等式 $\alpha_{13}-\alpha_{12}>\alpha_{23}$。

結果与上述情况类似。在这种情形下，接触角 θ_1 和 θ_2 由三个表面張力的矢量合成力等于 0 来决定:

$$\boldsymbol{\alpha}_{12}+\boldsymbol{\alpha}_{13}+\boldsymbol{\alpha}_{23}=0. \qquad (145.3)$$

这时，α_{12}, α_{13}, α_{23} 每一个量的大小应当不大于另两个量之和、不小于另两个量之差。

§146. 固体表面上的液体膜

現在我們来考虑在固体表面上由一种能够潤湿它的液体所形成的薄层；我們把这种层称为液体膜（不要把它同我們在 §144 中所討論的吸附膜混淆起来，后者的厚度是分子綫度的数量級）。

薄膜中液体的化学势 μ 以薄膜的厚度 d 作为参量而依賴于它。随着 d 的增加，化学势 μ 单調地增长，而趋向于极限 μ_0——大块液体的化学势（根据 §144 中关于完全潤湿的情形的討論）。关于确定这种增长定律的問題，到現在还沒有充分研究过。例如，薄膜自由表面形状的起伏变化可能对这一定律有些什么影响，这个問題就沒有研究过。如果把薄膜簡单地考虑成厚度为 d 的平行平面液体层，并且假設：在相距很远的分子間的作用力是范德瓦耳斯吸力，那末我們就得到規律的形式为:

$$\mu=\mu_0-\frac{a}{d^3}, \qquad (146.1)$$

式中 a 是一个正常数。

这个定律是这样得到的：因为化学势是自由能相对于粒子数的微商，所以可以把一层无限薄的液体附加到薄膜上，薄膜的自由能由这样得到的增量，就确定了薄膜的化学势。假如我們用液体去充满实际上被固体占据的体积，那末这些液体分子同上述无限薄的层中的液体分子的相互作用，自然与固体分子同它們的相互作用是不同的；在我們所作的假設下，μ_0 和 μ 之所以不同，原因

就在于此。两个分子的范德瓦耳斯相互作用能反比于它們之間的距离的六次方；遍及固体的整个体积进行积分，就給出$\frac{1}{d^3}$的定律，其中d是无限薄的附加层到固体表面的最短距离。

我們来考虑在一个固体容器的竖直壁上在重力場中所形成的液体膜。根据在外場中的普遍平衡条件(§25)，在整个膜上应当满足条件$\mu+mgz=$常数(m是分子质量，z是高度(假定从液体在容器中的表面算起))。在液体的主体中($z=0$)，应当有$\mu=\mu_0$，所以上述条件可以写成形式

$$\mu+mgz=\mu_0. \tag{146.2}$$

知道μ对d的依賴关系以后，就可以由此确定薄膜厚度对高度的依賴关系。因此，如果从(146.1)式出发，我們就得到

$$d=\left(\frac{a}{mgz}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{146.3}$$

§147. 核的形成

如果一种物质处于亚稳定状态，那末它迟早会进入另一个稳定的状态。例如，过冷的蒸气終究会凝聚成为液体；过热的液体終究会轉变成为蒸气。这种相变是以下述的方式发生的。在均匀的相中，由于起伏的緣故，会形成另一相的不大的积聚体；例如，在蒸气中形成液滴。如果蒸气是稳定的相，那末这些液滴总是不稳定的，因而終究要消失。但是如果蒸气是过冷的，那末其中出現的液体当具有足够的大小时就成为稳定的，因而会随着时間继續增长，而变成蒸气的凝聚中心。液体之所以必需具备足够的大小，是为了使得由于液体和蒸气之間出現分界面所引起的能量上不利的效应能够被补償掉。

由此可見，在任何亚稳定相中，对于由于起伏而形成的另一相的积聚体来讲，必然存在着一个极小尺度，只有当这些积聚体的大

小超过这个极小尺度时，才能使得这另一相比原来的相更稳定。在小于这个尺度的情况下，原来的相仍旧比这些起伏稳定，因此这些起伏重新消失掉。这些具有上述极小尺度的积聚体称为所形成的新相的核。因为稳定的究竟是哪一相取决于积聚体的尺度是小于还是大于核的尺度，所以核本身与原来的相处于不稳定的平衡[①]。

我們来詳細地考虑在各向同性相中核的形成——在过冷蒸气中液滴的形成，或者在过热液体中蒸气泡的形成。核可以认为是球状的：因为它的尺度很小，所以重力場对它形状的影响可以完全忽略不計。在平衡状态下，根据(141.4)我們有：$P'-P=\frac{2\alpha}{r}$，由此对于核的半徑我們有：

$$r=\frac{2\alpha}{P'-P} \tag{147.1}$$

(凡是带撇的量都属于核，不带撇的量则属于原来的亚稳定相)。

現在我們来計算一个核的形成几率。換句話說，由于起伏的緣故，在亚稳定相中形成另一相的一个球状积聚体，其半徑由(147.1)所决定，我們就是要求出这一起伏的几率。根据(111.1)式，这样一个起伏的几率正比于 $e^{-\frac{R_{\min}}{kT}}$，其中 $R_{\min}$ 是为了形成这个核所必須作的极小功。因为核的溫度和化学势各等于周圍“媒质”(原来的相)的溫度和化学势，所以这个功等于热力势 Ω 在核形成以后和形成以前之差。在核形成以前，亚稳定相的体积等于 $V+V'$，因而它的热力势 $\Omega=-P(V+V')$。在核形成以后，整个系統的热力势 Ω 变成 $-PV-P'V'+\alpha\mathfrak{s}$。因此

$$R_{\min}=-(P'-P)V'+\alpha\mathfrak{s}. \tag{147.2}$$

因为核具有球体的形状，所以它的体积等于 $V'=\frac{4}{3}\pi r^3$，表面

① 必須注意：这里所描述的形成新相的机理，只有在足够純的物质中才能真正实现。实际上，通常作为新相的形成中心的是各种类型的“杂质”——尘土、离子等等。

等于 $\mathfrak{s}=4\pi r^2$。以此代入(147.2)，并用(147.1)来表示 r，我們就求出:

$$R_{\min}=\frac{16\pi\alpha^3}{3(P'-P)^2}.$$

因此核的形成几率 w 正比于

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3kT(P'-P)^2}\right\}. \tag{147.3}$$

像前一节一样，当两相的接触表面为平面时，我們用 P_0 来代表在給定溫度下两相的压强，并引入符号 $P-P_0=\delta P, P'-P_0=$ $=\delta P'$。如果原来的相只是稍为过热或过冷，那末 δP 和 $\delta P'$ 都很小，并由关系式(141.5)相互联系起来:

$$v'\delta P'-v\delta P=0, \tag{147.4}$$

式中 v' 和 v 各为核和亚稳定相的分子体积。

在公式(147.3)中可以把 $P'-P$ 写成 $\delta P'-\delta P$。由(147.4)用 δP 来表示 $\delta P'$，并把它代入(147.3)，我們就求出在稍为过热或过冷的相中形成一个核的几率:

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3v'^2}{3kT(v-v')^2\delta P^2}\right\}. \tag{147.5}$$

設亚稳定相是过热液体，在其中形成的核是气相，即蒸气泡。在这种情形下，在(147.5)中 v 比起 v' 来可以忽略不計，因而我們求出:

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3kT(\delta P)^2}\right\}. \tag{147.6}$$

如果是在过冷蒸气中形成液态的核(液滴)，那末在(147.5)中(在 $v-v'$ 之差中)v' 比起 v 来可以忽略不計，而对于 v 可以利用克拉泊龙公式，即把 $v=\frac{kT}{P}\cong\frac{kT}{P_0}$ 代入。这样給出:

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3v'^2P_0^2}{3(kT)^3(\delta P)^2}\right\}. \tag{147.7}$$

如果$\frac{\delta P}{P}$并不小，那末(147.7)式就不再适用，因为蒸气的体积随着压强的变化很大，因而我們所作的近似就无效了。这时应当利用普遍公式(147.3)。为了确定$P'-P$，应当注意：P'和P满足方程式$\mu'(P',T)=\mu(P,T)$。而在平面分界面的情形中，蒸气和液体的共同压强P_0由关系式$\mu'(P_0,T)=\mu(P_0,T)$来决定。把前一等式的两边减去后一等式的两边，我們得到：

$$\mu'(P',T)-\mu'(P_0,T)=\mu(P,T)-\mu(P_0,T).$$

对于液体来讲，由于它的压縮系数很小，所以压强改变$P'-P_0$的影响很小；因此可以把这个等式的左边展开成級数，即写成$v'\delta P'$。而蒸气的化学势等于$\mu=kT\ln P+\chi(T)$；把这个式子代入上面所得到的等式，我們求出：

$$\delta P'=P'-P_0=\frac{kT}{v'}\ln\frac{P}{P_0}.$$

由(147.4)得出：在我們所考虑的情况下，$\delta P'\gg\delta P$。因此可以写成

$$P'-P=\frac{kT}{v'}\ln\frac{P}{P_0}.$$

把这个式子代入(147.3)，我們最后求出：

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3v'^2}{3(kT)^3\ln^2\frac{P}{P_0}}\right\}. \tag{147.8}$$

当比值$\frac{\delta P}{P_0}$很小时，这个公式重新变成(147.7)式。

在公式(147.5—7)中，可以引入溫度差$\delta T=T-T_0$去代替δP，其中T是亚稳定相(与它处于平衡的是核)的溫度，T_0是两相在平面分界面的情形下处于平衡的溫度(δT确定亚稳定相的过热程度)。根据克拉泊龙-克劳修斯公式，δT和δP之間有

$$\delta P=\frac{q}{T_0(v-v')}\delta T$$

的关系，式中 q 是从亚稳定的一相轉变到核所在的一相时每个粒子的相变潜热。把这个式子代入(147.5)，我們就求出在过冷相中形成一个核的几率的形式如下：

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2 k(\delta T)^2}\right\} \qquad (147.9)$$

（假設 δT 很小，因此 T 可以用 T_0 来代替）。

如果飽和蒸气同固体表面（容器壁）接触，而后者又能够被該种液体所完全潤湿，那末蒸气的凝聚就直接在这个固体表面上进行，而不形成任何核。在这种情况下，在固体表面上形成一层液体膜并不需要耗費任何功来形成表面，因而亚稳定相（过冷蒸气）不可能存在。

由于同样的原因，表面暴露的固体一般来讲也不可能过热。理由是：液体通常都能完全湿潤同一种物质的固相的表面，而这意味着：在熔体的表面形成一层液态层是不需要耗費功来形成新的表面的。

虽然如此，但是在固体內部形成作为熔化中心的核，只要在适当的加热条件下，是可能发生的，例如，只要热源是在物体的內部，并且它的表面保持在不可能发生熔化的温度。这种核的形成几率主要依賴于固体中由于形成液滴而伴随产生的彈性形变①。

习 題

試求液体在固体表面上形成核的几率，假定接触角的值已知为 θ（不等于 0）。

解 液态核具有球截体的形状，其底的半徑为 $r\sin\theta$（r 为相应的球体的半徑）。它的体积等于

$$V = \frac{\pi r^3}{3}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta),$$

① 关于这个問題的討論，參看 Е. М. Лифшиц, Л. С. Гулида, *Доклады АН СССР*, **87**, 377(1952)。

它的球面部分的面积和底面积各为 $2\pi r^2(1-\cos\theta)$ 和 $\pi r^2\sin^2\theta$。利用确定接触角的关系式(145.1)，我們可以求出：当核形成时 Ω_s 的改变等于

$$\alpha\cdot 2\pi r^2(1-\cos\theta)-\alpha\cos\theta\cdot\pi r^2\sin^2\theta=\alpha\pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta);$$

式中 α 是在液体和蒸气的分界面上的表面張力系数。Ω_s 的这一改变也就相当于在蒸气中形成一个体积为 V 而表面張力为

$$\alpha_{有效}=\alpha\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^{2/3}(2+\cos\theta)^{1/3}$$

的液态核时 Ω_s 所发生的改变。相应地，在正文中推导出来的公式中，用 $\alpha_{有效}$ 去代替 α，我們就得到所求的形成核的几率的公式。

§ 148. 长分子弯曲的起伏

在通常的分子中，由于原子間的相互作用很强，所以分子內部的热运动只表現为原子在它們的平衡位置附近作微小的振动，而差不多并不改变分子的形状。至于那些由很长的原子鏈形成的分子(例如，很长的碳氫聚合物鏈)，則它們的行为具有完全不同的特征。由于分子的长度很长，而且那些使分子有保持平衡直綫形状傾向的回复力也比較弱，所以使得分子的起伏弯曲变得相当可观，甚至于使得分子发生“扭轉”。分子的长度很长，使我們可以把它考虑为一个特殊的宏观的綫型系統，因而可以应用統計方法来計算表征它的弯曲程度的量的平均值(下面所闡述的結果系根据勃列斯勒和弗倫克耳(1939)[①])。

我們所要考虑的分子沿着它們各自的长度具有均匀的結构(在很长的聚合物鏈中就是这种情形)。因为只对它們的形状感兴趣，所以可以把这样的分子看成是一根均匀的、連續的絲。这样一根絲的形状由給定在它每一点的“曲率矢量”ρ 来决定，这根矢量

① 在这里所闡述的理論中，分子被看成是孤立的系統，而不考虑它同周围分子的相互作用。但是在凝聚的物质中，这种相互作用对分子的形状可能有很大的影响。因此，把所得到的結果应用到实际物质上去时有很大的局限性，虽然如此，这些結果的推导在方法上仍旧是有相当兴趣的。

在方向上朝着曲綫主法綫的方向，在数量上等于曲綫曲率半徑的倒数。

分子所經历的弯曲一般来讲是不显著的，其意义也就是它在每一点的曲率都很小(由于分子的长度很长，因此这自然絕不排斥这样一种情况：分子上相距很远两点的相对位移仍旧可以是相当大的)。对于矢量 ρ 的很小的值来說，弯曲分子每单位长度的自由能可以按这个矢量各分量 ρ_i 的冪次展开。因为自由能在平衡位置(直綫形状，在所有各点 ρ 都 $=0$)时为极小，所以展开式中沒有綫性項，因而我們得到：

$$F=F_0+\frac{1}{2}\sum_{i,k}a_{ik}\rho_i\rho_k, \tag{148.1}$$

式中 a_{ik} 这些系数的值是直綫分子的特征性质(它的"弯曲阻力")，由于假設了分子的均匀性，这些系数的值在分子的整个长度上都是常数。

矢量 ρ 位于(分子綫在該点的)法面內，并且在这个平面內具有两个独立的分量。与此相应，a_{ik} 这些常数的集合构成一个在这个平面內的二秩、二維对称張量。我們把这个張量变换到它的主軸，并且用 a_1 和 a_2 来代表它的主值(我們設想分子是一根絲的形状，这根絲就它的性质来讲并不一定是軸对称的，因此 a_1 和 a_2 不一定相等)。結果(148.1)式取

$$F=F_0+\frac{1}{2}(a_1\rho_1^2+a_2\rho_2^2)$$

的形式，其中 ρ_1 和 ρ_2 是 ρ 在相应的主軸方向的分量。

最后，遍及分子的整个长度进行积分，我們就求出分子由于微弱的弯曲而引起的总自由能的改变：

$$\Delta F_{总}=\frac{1}{2}\int(a_1\rho_1^2+a_2\rho_2^2)dl \tag{148.2}$$

(l 为沿着絲的长度的坐标)。a_1 和 a_2 这两个量显然一定是正的。

設 $\mathbf{t}_a$ 和 $\mathbf{t}_b$ 为在絲上 a, b 两点(这两点之間被一段长度 l 所隔开)切綫方向的单位矢量。我們用 $\theta=\theta(l)$ 代表这两根切綫之間的夹角, 即

$$\mathbf{t}_a\mathbf{t}_b=\cos\theta.$$

我們首先考虑弯曲如此微弱的情形: 在这种弯曲下, 即使对于相距很远的两点来讲, θ 角也是很小的。我們通过矢量 $\mathbf{t}_a$ 和張量 a_{ik} 在点 a 的法面內的两根主軸作两个平面。并設 θ_1 和 θ_2 为矢量 $\mathbf{t}_b$ 相对于矢量 $\mathbf{t}_a$ 在这两个平面內的旋轉角, 于是当 θ 角的值很小时, 可以把它的平方 θ^2 表示为

$$\theta^2=\theta_1^2+\theta_2^2 \tag{148.3}$$

的形式。曲率矢量的分量同函数 $\theta_1(l)$ 和 $\theta_2(l)$ 的关系为

$$\rho_1=\frac{d\theta_1(l)}{dl},\quad \rho_2=\frac{d\theta_2(l)}{dl},$$

因而由于分子的弯曲而引起的自由能的改变取如下形式:

$$\Delta F_{总}=\frac{1}{2}\int\left[a_1\left(\frac{d\theta_1(l)}{dl}\right)^2+a_2\left(\frac{d\theta_2(l)}{dl}\right)^2\right]dl. \tag{148.4}$$

我們来計算在某一确定的 l 下 $\theta_1(l)$ 和 $\theta_2(l)$ 各具有給定值 θ_1 和 θ_2 的起伏的几率, 这时应当考虑在 θ_1 和 θ_2 这两个值下所可能的最完全平衡(参看 § 109)。換句話說, 应当确定在給定的 θ_1 和 θ_2 下自由能的最小值。但是形式为

$$\int_0^l\left(\frac{d\theta_1}{dl}\right)^2dl$$

的积分, 当函数 $\theta_1(l)$ 在上、下限的值已經給定($\theta_1(0)=0$, $\theta_1(l)=$ $=\theta_1$)时, 只有在 $\theta_1(l)$ 按綫性定律变化时才具有极小值。这时,

$$\Delta F_{总}=\frac{a_1\theta_1^2}{2l}+\frac{a_2\theta_2^2}{2l},$$

因为起伏几率正比于

$$w \sim e^{-\frac{\Delta F_{总}}{kT}}$$

(参看(116.1)),所以我們得到两个角度的均方值为:

$$\overline{\theta_1^2}=\frac{lkT}{a_1}, \qquad \overline{\theta_2^2}=\frac{lkT}{a_2}.$$

因此我們所感兴趣的 $\theta(l)$ 角的均方值等于

$$\overline{\theta^2} = lkT\left(\frac{1}{a_1}+\frac{1}{a_2}\right). \qquad (148.5)$$

正如我們所預料的一样,在这种近似下,$\overline{\theta^2}$ 正比于分子在所考慮的两点間綫段的长度。

用下列方式可以过渡到 $\theta(l)$ 角很大的弯曲情形。在綫上三点 (a, b, c) 的切綫方向 $\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c$ 之間的角度具有下列关系:

$$\cos\theta_{ac}=\cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc}-\sin\theta_{ab}\sin\theta_{bc}\cos\varphi,$$

式中 φ 是平面$(\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b)$和$(\mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c)$之間的夹角。把这个式子进行平均,并且注意到:分子上不同綫段 ab 和 bc(当中間一点的切綫方向 $\mathbf{t}_b$ 为給定时)的弯曲的起伏在所考虑的近似下是統計独立的,于是我們就得到:

$$\overline{\cos\theta_{ac}} = \overline{\cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc}} = \overline{\cos\theta_{ab}}\;\overline{\cos\theta_{bc}}$$

(包含 $\cos\varphi$ 的一項在取平均以后完全消失)。

这个关系式意味着:平均值 $\overline{\cos\theta(l)}$ 应当是分子在給定两点間的綫段长度 l 的可乘性函数。另一方面,当 $\theta(l)$ 的值很小时,根据(148.5)式应当有:

$$\overline{\cos\theta(l)}\cong 1-\frac{\overline{\theta^2}}{2}=1-\frac{lkT}{a},$$

式中我們引用了符号

$$\frac{2}{a}=\frac{1}{a_1}+\frac{1}{a_2}.$$

滿足这两个要求的函数是:

$$\overline{\cos\theta(l)}=e^{-l\frac{kT}{a}}. \qquad (148.6)$$

这就是我們所求的公式。应当注意：当距离 l 很大时，平均值 $\overline{\cos\theta}\cong 0$，这相当于分子上相距足够远的两段的方向的統計独立性。

借助于公式(148.6)，很容易确定分子两端之間的直綫距离 R 的均方值。如果 $\mathbf{t}(l)$ 是在分子上任意一点的切綫方向的单位矢量，那末分子两端之間的矢徑等于

$$\mathbf{R}=\int_0^L \mathbf{t}(l)\,dl$$

(L 是分子的总长度)。把积分的平方写成双重积分的形式，并求它的平均值，我們就得到：

$$\overline{R^2}=\int_0^L\int_0^L \mathbf{t}(l_1)\mathbf{t}(l_2)\,dl_1dl_2=\int_0^L\int_0^L e^{-\frac{kT}{a}|l_1-l_2|}\,dl_1dl_2.$$

把这个积分計算出来，就得到最后的公式

$$\overline{R^2}=2\left(\frac{a}{kT}\right)^2\left(\frac{LkT}{a}-1+e^{-\frac{LkT}{a}}\right). \qquad (148.7)$$

在低温的情形下($LkT\ll a$)，这个公式給出：

$$\overline{R^2}=L^2\left(1-\frac{LkT}{3a}\right); \qquad (148.8)$$

当 $T\to 0$ 时，均方值 $\overline{R^2}$ 趋向于分子总长度的平方 L^2，这是理所应当的。如果 $LkT\gg a$(温度很高，或者长度 L 很长)，那末

$$\overline{R^2}=\frac{2La}{kT}. \qquad (148.9)$$

这时 $\overline{R^2}$ 正比于分子长度的一次冪，因此当 L 增加时比值 $\frac{\overline{R^2}}{L^2}$ 趋向于 0。

§ 149. 相在一維系統中存在的不可能性

在一維(綫型)系統(即粒子分布在一条綫附近的系統)中是否可能有不同的相存在，这是一个具有理論兴趣的問題。下面的討論使我們能够对这个問題給出一个否定的回答：相互接触在一点(而具有任意长度)的均匀两相之間的热力学平衡是不可能的。

为了证明这个論断，我們設想一个綫型系統是由不同两相的許多綫段相互交替連接而成的。設 Φ_0 是这个系統在不考虑两相間有接触点存在时的热力势；換句話說，它是两相总量的化学势，而与怎样把两相划分为一段一段的方法无关。为了考虑上述接触点的影响，我們可以把这个系統形式地考虑为这些点在两相中的“溶液”。如果这个“溶液”是弱的，那末系統的热力势 Φ 具有形式

$$\Phi=\Phi_0+nkT\ln\frac{n}{eL}+n\psi$$

(参看(85.1))，其中 n 是长度 L 中的接触点数。因此

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n}=kT\ln\frac{n}{L}+\psi.$$

在足够小的“濃度”$\frac{n}{L}$下(即两相的綫段数目不多)，$\ln\frac{n}{L}$是一个按絕对値来讲很大的負値，以致

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n}<0.$$

由此可見，Φ 隨着 n 的增加而降低，而因为 Φ 应当趋向于极小値，所以这意味着：n 有增加的趋势(直到微商$\frac{\partial\Phi}{\partial n}$变成正的)。換句話說，两相有变成愈来愈小的許多綫段而互相混合起来的趋势，也就是說，根本不可能作为分离的两相而存在。

索　引

七 画

八 画

九 画

十 画

十一画

十二画

十三画

十四画

十五画

十六画

十八画

关于汉譯本的說明

这本"統計物理学"是著者的多卷集"理論物理学"教程中的一卷，在俄文旧版中为第 4 卷(1951)；根据著者計划中的俄文新版則应为第 5 卷，但迄今尚未出版。1958 年在英国出版了英譯本，它是經过著者修改、增訂后翻譯出来的，所以估計这个英文版本一定比1951年的俄文版在內容上更接近于未来的俄文新版。因此汉譯本在內容上是以英文版为主的。但是除了著者有意删改的地方而外，英文版中还存在着不少誤譯和漏譯之处，因此整个翻譯过程始終是在俄、英两版的同时参照下进行的。

凡是俄、英两版內容一致的地方(絕大部分章节如此)，都以俄文版为主；这样，就保証了在細节上尽可能符合著者的原意而避免了英文版的誤譯和漏譯之处。

英文版不同于俄文版的主要之处如下：完全新增訂的計有五整节：§§ 91, 122, 123, 124, 143；重新彻底改写的两整节：§§ 68, 76；有大量增訂的各节为：§§ 65, 66, 67, 70, 74, 118, 133, 135, 137, 138；在下列各节中則有微小的修改和增訂：§§ 5, 40, 43, 57, 75, 121, 137；有較大删节的为 §§ 69, 109 两节。

在完全新增訂的五整节中，关于量子起伏的三节(§§ 122—124)实际上取材于本教程旧版第 6 卷"連續媒质电动力学"(1957)(按照新版計划应为第 8 卷，但尚未出版)：本书的 § 122 相当于該卷的 §§ 58, 62 和 87 的各一部分；本书的 §§ 123, 124 則分别相当于該卷的§§87, 88。在翻譯这三节时，也尽可能同时参照了該卷中的上述各节。

其它改写和增訂的絕大部分(主要是 §§ 68, 76, 91, 143 四整

节和其它各节中的大量增訂部分)因为沒有相应的俄文可資参照，所以都是完全按照英文版来翻譯的。

至于有較大删节的两节，則汉譯本在§69中系遵照英文版，把原俄文版中关于金屬电子能譜的一部分删去，而在§109中为了叙述清楚起見和后文引用的需要，把被英文版删去的部分仍按照俄文版譯出。

此外，英文版还在許多細微的地方不同于俄文版：这些地方有的显然是著者本人所进行的修改，有的則可能是英譯者由于翻譯上的需要而改动的(这些地方不能认为是誤譯或漏譯)。凡是这些地方都是經过权衡后决定取舍的。

本书的序言也是根据俄、英两版經过取舍、重新組織綜合而成的。

俄、英两版所用的名詞也有个别不同，其中最重要的一个是“配分函数”，俄文版則作“統計求和”或“統計积分”，虽然后两个名詞更为恰当，但是用起来时常感到不便(因为“求和”和“积分”常常用作动詞)，而且在汉語文献中已經习用了“配分函数”这一譯名，所以譯文中就根据英文版采用了这种譯法。此外，例如“基格矢”，俄文版則作“平移周期”，因为前者的涵义更为完全，所以譯文中也根据英文版采用了“基格矢”的譯法。

原文书(无論是俄文原书或英譯本)中都有不少显而易見的笔誤或印錯的地方，譯者已尽可能一一改正。凡是本书中公式应当互相参看的地方而原文未提及者，譯者都尽可能一一注明；有些地方为了叙述清楚或确切起見，譯文較原文稍有增益。

原文中对于很多工作都提到了原始作者和年代，但是无論俄文版或英文版都未附录或載明文献出处(少数文献直接以显示形式提到者除外)。鉴于一些近代文献可能有参考的需要，譯者尽可能找到文献出处而一一注明(这些注都以*号标明，以区别于原

注①,②,…)。为了統一起見,对于一些虽已无参考必要的早年文献也尽可能注明出处。但是由于資料的不足，仍有一部分文献沒有找到出处。

所有这些就使得汉譯本不只是在內容上与俄文版有所差別，而且在形式上也与英文版不尽相同。因此有必要說明如上。

所有上述工作都是由下半卷的譯者(参看版权頁上的說明)統一来进行的，包括上半卷原譯稿的校訂、修改和增譯(英文版的增訂和改写部分)工作在內，因此上、下两半卷由于原譯者不同而产生的不一致已經基本上消除掉了。但是由于水平和时間的限制，必然存在不当和錯誤之处，希望讀者予以指正。

譯　者

[General Information]
书名=统计物理学
作者=
页数=609
SS号=10477885
出版日期=